UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

TESIS DOCTORAL

Efectos del orden estructural en las propiedades eléctricas y magnéticas de óxidos multi-catiónicos con estructura derivada de la perovskita

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Xabier Martínez de Irujo Labalde

DIRECTORES

Susana García Martín
Miguel Ángel Alario y Franco

Madrid

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Química Inorgánica I

TESIS DOCTORAL

Efectos del orden estructural en las propiedades eléctricas y magnéticas de óxidos multi-catiónicos con estructura derivada de la perovskita

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Xabier Martínez de Irujo Labalde

Directores

Susana García Martín

Miguel Ángel Alario y Franco

Madrid, 2019

UNIVERSIDAD
COMPLUTENSE
MADRID

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD DE LA TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTOR

D./Dña. Xabier Martínez de Irujo Labalde,
estudiante en el Programa de Doctorado Química Avanzada,
de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, como autor/a de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor y titulada:

Efectos del orden estructural en las propiedades eléctricas y magnéticas de óxidos multi-catiónicos con estructura derivada de la perovskita

y dirigida por:
Susana García Martín
Miguel Ángel Alario y Franco

DECLARO QUE:

La tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la Ley de Propiedad Intelectual (R.D. legislativo 1/1996, de 12 de abril, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual, modificado por la Ley 2/2019, de 1 de marzo, regularizando, aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita.

Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad del contenido de la tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

En Madrid, a 20 de septiembre de 2019

Fdo.: Xabier Martínez de Irujo Labalde

Esta DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD debe ser insertada en la primera página de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor.

Tesis Doctoral

Efectos del orden estructural en las propiedades eléctricas y magnéticas de óxidos multi-catiónicos con estructura derivada de la perovskita

Xabier Martínez de Irujo Labalde

Directores

Susana García Martín
Catedrática de Universidad
Departamento de Química Inorgánica
Universidad Complutense de Madrid

Miguel Ángel Alario y Franco
Profesor Honorífico
Departamento de Química Inorgánica
Universidad Complutense de Madrid

Madrid, 2019

A mi padre y a mi madre

Esta Tesis Doctoral realizada en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad Complutense de Madrid se ha podido llevar a cabo gracias a la concesión de la beca FPU (FPU014/05971) por el Ministerio de Educación, Cultura y Deporte y con la aportación económica del Ministerio de Economía y Empresa (MAT2013-46452-C4-4-R, MAT2016-78362-C4-4-R y MAT2017-84385-R), la Comunidad de Madrid (MATERYENER3CM-S2013/MIT-2753), Red Eléctrica de España (REE: 44-2014) y la Fundación Ramón Areces. El Programa de Estancias Breves de la beca FPU ha permitido la realización de dos estancias en el Institute for Chemical Research de la Universidad de Kioto (Japón).

Agradecimientos

Quiero expresar aquí mis agradecimientos a las personas e instituciones que me han acompañado durante la elaboración de mi tesis, un periodo fundamental en mi formación científica y personal.

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis directores de tesis, Susana Garcia Martín y Miguel Ángel Alario y Franco, por haberme aceptado en su grupo de investigación, acompañado y apoyado con sus orientaciones, enseñanzas, consejos, así como atentas y constructivas lecturas, durante la realización de este trabajo, y haber sido para mí, modelos de imitación, referentes y fuente de motivación, por su rigor, interés y pasión por la ciencia del estado sólido. Su preparación, cercanía y calidez han sido fundamentales en el desarrollo y enriquecimiento de mi formación científica al igual que en el nacimiento de mi vocación como investigador.

Mis agradecimientos a Dani Muñoz y Rafa que me brindaron su amistad y sentaron los pilares de la formación teórica y práctica de mi trabajo en laboratorio, porque de ellos aprendí el trabajo de laboratorio, además de aspectos teóricos a la vez que me brindaron su amistad. Expresar mi profunda deuda con Sara por haberme ofrecido la oportunidad de encontrar una compañera junto a la que crecer paralelamente, compartiendo tiempo, aprendizajes, conocimientos, dudas, horas de laboratorio y viajes. Quiero agradecer el tiempo compartido y todas las experiencias vividas dentro y fuera del laboratorio a Dani Arenas, Sanju, Álvaro, Irene, Manar, Jesús, Elena Solana, Vero, Rebeca, Maider, esudiantes de máster, alumnos de TFG e investigadores extranjeros. No olvidaré a José Manuel, Elena Mesa y Julio, sus consejos técnicos, ayuda, apoyo que han contribuido a enriquecer mis conocimientos y a facilitar el logro de mis objetivos. También quiero reconocer la valiosa ayuda de Esteban con quien he compartido muchas horas y con quien adquirí los conocimientos fundamentales de microscopía sin olvidarme de Adrián y Javi, quienes, en ese mismo lugar, me ayudaron inestimablemente en todo momento.

En mis viajes a Grenoble para realizar experimentos de difracción de neutrones he tenido la ocasión de conocer a Clemens, de quien he aprendido nuevas técnicas y me han dispensado una inestimable ayuda en la discusión y tratamiento de los datos. Este agradecimiento lo hago extensivo a Ulises por el análisis de resultados y las fructíferas discusiones sobre sus implicaciones. Estoy en deuda de amistad y asesoramiento con

Khalid, Maria José, Ester, Elizabeth, Emilio, Carlos, Regino, David y el resto de profesores del Departamento de Química Inorgánica por su tiempo, ideas y colaboración con mi proyecto.

Agradecer a Yuichi Shimakawa por posibilitar mi participación en su equipo, donde pude acercarme a los modos de investigar de otro país y cultura, y en el que tuve la fortuna de conocer, compartir momentos, experiencias, ilusiones y enriquecedoras discusiones con Goto, Midori, Yooun, Anucha, Tan, Fabio, Saito, Kan, Abe, Xiong, Haichuan, Jacky y el resto de miembros del laboratorio, que además me facilitaron la estancia en Japón y me ayudaron a conocerlo.

Por último, el amor incondicional, el cariño, la generosidad y la educación recibida de mi madre y de mi padre, la amistad y complicidad de la cuadrilla de *sanotes* de Pamplona así como las experiencias compartidas con los amigos que guardo en Madrid me han sostenido emocionalmente y me han aportado el equilibrio necesario para enfrentarme a los retos de mi día a día durante estos maravillosos años.

¡El viento se levanta! ¡Hay que intentar vivir!
Paul Valery, El cementerio marino

Resumen/Summary

RESUMEN

Los óxidos mixtos con estructura tipo perovskita, de fórmula general ABO_3, forman familias de compuestos de gran interés tanto desde el punto de vista científico como tecnológico. Esta estructura ofrece una gran variedad de posibilidades de sustitución de cationes en las posiciones *A* y/o *B* para formar sistemas complejos con dos o más tipos de cationes en ambas posiciones. Esta flexibilidad composicional está asociada a una flexibilidad estructural que permite acomodar la variedad de tamaños y estados de oxidación de los diferentes cationes. En este sentido, el orden de los cationes en posiciones *A* y *B* de óxidos con estructura derivada del tipo perovskita ha generado un gran interés en los últimos años debido a su gran impacto sobre las propiedades eléctricas y magnéticas, lo que los convierte en materiales con un gran interés funcional. Entre los diferentes modelos de orden que se pueden establecer, el orden de tipo *laminar* de los cationes en las posiciones *A* ha sido poco explorado por su mayor dificultad de estabilización. Un método eficaz para inducir este tipo de orden consiste en la co-existencia de vacantes aniónicas, que también pueden llegar a ordenarse, estableciendo un orden laminar adicional dentro de la subred aniónica con interesantes implicaciones en las propiedades de estos óxidos.

El objetivo general de este trabajo ha consistido en preparar óxidos con estructura derivada de la perovskita, con orden laminar en ambas subredes, catiónica y aniónica, y estudiar los efectos del orden estructural en sus propiedades eléctricas y magnéticas. En particular, hemos explorado la influencia del orden estructural en las propiedades de tres sistemas diferentes:

Sistema $Mo_{0.}3Cu0_{.7}Sr_2TRCu_2O_{7+\delta}$

En este caso hemos investigado la relación entre la composición, la estructura cristalina y las propiedades superconductoras en los óxidos del sistema $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TRCu_2O_{7+\delta}$ (Tierra Rara TR = Pr, Nd, Gd, Tm e Yb) teniendo en cuenta dos factores: el *grado de oxidación* y el *efecto de la composición catiónica a través de la sustitución de diferentes tierras raras*.

Estos óxidos, preparados por el método cerámico, presentan una superestructura triple derivada de la perovskita como consecuencia del orden laminar entre TR y Sr, lo que establece dos bloques diferentes en la estructura: un bloque superconductor constituido

por los planos CuO_2 y un bloque de reserva de carga con índice de coordinación variable del metal (Cu y Mo) que permite insertar oxígeno introduciendo huecos y modificando, así, los niveles de dopado. La sustitución de Cu por Mo en las zonas de reserva de carga permite alcanzar altos contenidos en oxígeno que conducen a niveles de dopado inusualmente elevados en los planos CuO_2, situando a todos los compuestos del sistema en la región de sobre-dopado dentro del diagrama de fases de cupratos convencionalmente aceptado.

A pesar de los altos niveles de dopado, estos óxidos requieren de fuertes condiciones oxidantes para que emerja, en ellos, la superconductividad. De esta manera, la evolución de la temperatura crítica T_C con el nivel de dopado (p) en este sistema, cuestiona la relación universal p-T_C para los cupratos superconductores, al desplazarse la región superconductora a mayores niveles de dopado a la vez que rompe la correlación habitual entre el estado normal y el superconductor.

En este sentido, se ha evidenciado, además, el papel del desorden estructural en el propio nivel de dopado de estos óxidos superconductores. Así, introduciendo TR de tamaño similar al del Sr, se favorece el desorden de anti-sitio en las posiciones *A* y de los oxígenos situados en la zona de reserva de carga, con la correspondiente reducción en la concentración de huecos que impide el estado superconductor bajo las condiciones de oxidación empleadas.

Sistema $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$

Por lo que se refiere a este sistema, hemos evaluado el efecto del orden laminar en la estructura cristalina sobre sus propiedades eléctricas y electroquímicas. Concretamente, la introducción de Ca en las posiciones A ha permitido, en comparación con el sistema base $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$, extender el intervalo de sustitución de Co por Fe y aumentar la concentración de vacantes aniónicas y modificar su distribución.

Estos nuevos óxidos muestran estructuras complejas derivadas de la perovskita como resultado del acoplamiento entre el orden catiónico laminar en las posiciones *A* (Gd, Ba y Ca) y diferentes entornos de coordinación de los cationes *B* (Co y Fe). En particular, hemos investigado las propiedades eléctricas y electroquímicas del óxido $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{0.6}Fe_{1.4}O_{5.41}$, que presenta una superestructura de orden 10 de la perovskita cúbica. En este compuesto, el orden laminar induce la localización

preferencial de las vacantes aniónicas en planos específicos de la estructura dando lugar, probablemente, a una elevada difusión de oxígeno en dichos planos, lo que confiere al material excelentes propiedades electroquímicas en el estado sólido. Además, la reducción en los contenidos en Co rebaja el coeficiente de expansión térmica a la vez que aumenta su estabilidad frente a la temperatura, lo que convierte al $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{0.6}Fe_{1.4}O_{5.41}$ en un candidato prometedor para su utilización en cátodos de pilas de combustible de óxido sólido de temperaturas intermedias.

Sistema $TR_{0.8-x}Ba_{0.8}Ca_{0.4+x}Fe_2O_{5+\delta}$

En este último ejemplo hemos estudiado la influencia del orden laminar en las propiedades magnéticas, eléctricas y, eventualmente, magnetoeléctricas de los óxidos de los sistemas $TR_{0.8-x}Ba_{0.8}Ca_{0.4+x}Fe_2O_{5+\delta}$ (TR = Gd y Tb). El estudio de estos sistemas nos ha permitido establecer una nueva serie homóloga $A_{3m+5n}Fe_{3m+5n}O_{8m+13n}$ (A = TR, Ba y Ca), donde m y n se corresponden con el número de bloques de periodicidad $3a_p$ y $5a_p$ respectivamente. Así, hemos sintetizado tres óxidos con diferentes secuencias de apilamiento de los cationes A y de los poliedros de coordinación en torno a los cationes Fe^{3+} al modificar la proporción entre TR, Ba y Ca:

$TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ (m = 1, n = 0) con una superestructura de orden 3 de la perovskita cúbica, $TR_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ (m = 1, n = 1) con una superestructura de orden 16 y $TRBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ (m = 0, n = 1) con una superestructura de orden 10.

Las diferentes secuencias de orden de los poliedros de coordinación del Fe^{3+} inducidas por el orden de los cationes A en estos óxidos, dan lugar a diferencias en la fortaleza de las interacciones de superintercambio entre cationes Fe^{3+} dentro de la estructura, lo que se traduce en diferentes temperaturas de Néel para los distintos óxidos. A su vez, el apilamiento de estos poliedros determina el carácter polar de los óxidos. En el caso del compuesto $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$, el orden laminar de los tetraedros FeO_4 y los octaedros FeO_6, asistido por el orden catiónico en las posiciones *A*, da lugar a una estructura cristalina polar. El carácter polar, junto con el orden antiferromagnético, convierten a este óxido en el primer ejemplo reportado, hasta la fecha, de óxido tipo perovskita multiferroico (ferroeléctrico y antiferromagnético) (muy) por encima de la temperatura ambiente.

SUMMARY

Mixed oxides with perovskite-type structure, of general formula ABO_3, form families of compounds of great interest, not only from the scientific point of view but also from the technological one. This crystal structure offers a great variety of possibilities of cation substitution in the *A* and/or *B* sites to form complex systems with two or more different types of cations in both positions. The compositional suppleness of the perovskite is associated with its structural flexibility, which allows to accommodate a variety of sizes and oxidation states of the different cations. In this way, cationic ordering in the *A* and *B* sites of perovskite-related-type oxides has generated a great interest in the last few years due to its high impact on the electric and magnetic properties, which makes them promising multifunctional materials. Among the different ordering patterns which can be established, layered-type ordering in the A sites has been less explored because its stabilization is rather challenging. An effective approach to induce this kind of ordering consists of the co-existence of anionic vacancies, which can be located in particular positions of the structure leading to additional layered ordering within the anionic sublattice with tremendous implications in the properties of these oxides.

In this work, the preparation of novel perovskite-related-type oxides was carried out with the aim of layered ordering within both cationic and anionic sublattices, and to study the effect of the structural ordering on the electric and magnetic properties. In particular, we have studied the influence of structural ordering on the properties of three different systems:

$Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2RECu_2O_{7+\delta}$ system

In this first case, we have investigated the relationship between composition, crystal structure and superconducting properties of the oxides of the $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2RECu_2O_{7+\delta}$ (Rare Earth RE = Pr, Nd, Gd, Tm e Yb) system, taking into account mainly two factors: the *oxidation degree* of the cations and the *effect of cationic composition through the Rare Earth substitution* in the superconducting properties.

These oxides, prepared by conventional ceramic route, exhibit a three-fold superstructure of the cubic perovskite as a consequence of the layered ordering between RE and Sr cations. Two different blocks result from such ordering: one block formed by the superconducting planes CuO_2 and a charge reservoir block with a variable

coordination number for the metal (Cu and Mo in this case), which allows oxygen to be inserted and thus the hole doping level can be modified. The substitution of Cu by Mo in the charge reservoir layers allows high oxygen contents to be reached, which drives the system to unusually high doping levels in the superconducting planes, placing all the compounds of this system in the overdoped region within the commonly accepted phase diagram of SC cuprates.

Despite this very high doping level, these oxides require highly oxidizing conditions to present superconductivity. Therefore, the evolution of the critical temperature T_C as a function of the hole doping level (*p)* in this system challenges the universal relationship p-T_C established for the superconducting cuprates: the superconducting region is shifted to much higher doping level, while at the same time, the conventional correlation between the normal and superconducting states is broken.

In this sense, we have also substantiated the key role of the structural disorder on the doping level of these superconducting oxides. Thus, we have proved that in these compounds, RE with size similar to Sr favors the anti-site disorder in the *A* positions and the disorder of the oxygens placed in the charge reservoir block leading to depletion of the doping level, which precludes the superconducting state at the oxidizing conditions employed here.

$Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ system

In this second example, we have evaluated the effects of the structural ordering on the electrical and electrochemical properties of the oxides of this system. Specifically, in comparison with the $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ system, Ca substitution in the *A* sites has allowed to extend the range of substitution of Co by Fe and to increase the anion-vacancy concentration and modify its distribution.

These new oxides show very complex structures as a result of the interplay between the cationic layered ordering in the *A* sites (Gd, Ba and Ca) and the different coordination polyhedra around the *B* cations (Co and Fe). In particular, we have investigated the electrical and electrochemical properties of the $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{0.6}Fe_{1.4}O_{5.41}$ oxide with a 10-fold superstructure of the cubic perovskite-type. In this compound, the layered ordering induces the preferential localization of the anionic vacancies within specific planes of the structure leading, probably, to very high oxygen diffusion in them that

originates the material to have excellent electrochemical properties. Moreover, the Co content depletion decreases the thermal expansion coefficient as well as increases thermal stability of the compound, which makes the material $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{0.6}Fe_{1.4}O_{5.41}$ a promising candidate as a cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell.

$RE_{0.8-x}Ba_{0.8}Ca_{0.4+x}Fe_2O_{5+\delta}$ system

In the last studied case, we have considered the influence of the layered ordering on the magnetic, electrical and, eventually, magnetoelectric properties of the oxides formulated as: $RE_{0.8-x}Ba_{0.8}Ca_{0.4+x}Fe_2O_{5+\delta}$ (RE = Gd y Tb). The study of these systems has allowed us to establish a new homologous series $A_{3m+5n}Fe_{3m+5n}O_{8m+13n}$ (A = RE, Ba and Ca), where m and n are the number of blocks with periodicity $3a_p$ and $5a_p$, respectively. By modifying the atomic ratio of the RE, Ba and Ca we have synthesized the following three oxides, with different stacking sequences of the *A* cations and coordination polyhedra around the Fe^{3+} cations:

$RE_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ (m = 1, n = 0) with a 3-fold superstructure of the cubic perovskite, $RE_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ (m = 1, n =1) with a 16-fold superstructure and $REBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ (m = 0,n = 1) with a 10-fold superstructure.

The different stacking sequences of the coordination polyhedra of the Fe^{3+} cations found in each oxide, induced by the *A* cations ordering, leads to differences in the strength of the superexchange interactions between the Fe^{3+} cations within the structure, which imply different Néel temperatures for the diverse oxides. At the same time, the type of layered ordering of the coordination polyhedra of the Fe^{3+} cations determines the polar character of these oxides. In the case of $RE_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$, the layered ordering of the FeO_4 and FeO_6 polyhedra, assisted by the A-cations ordering, results in a polar crystal structure. This polar character in combination with the antiferromagnetic ordering converts this oxide in the, so far, first reported example of multiferroic (ferroelectric and antiferromagnetic) perovskite-type oxide well above room temperature.

I. Introducción

1. MOTIVACIÓN E INTERÉS DEL TRABAJO

Los óxidos mixtos con estructura derivada de la perovskita de fórmula general ABO_3, forman familias de compuestos de gran interés tanto desde el punto de vista científico como tecnológico. Así, su estructura electrónica (principalmente cuando metales de transición ocupan las posiciones *B*, que por otro lado es lo habitual) en combinación con su gran flexibilidad estructural y composicional, hacen que los óxidos tipo perovskita presenten una amplia variedad de propiedades que les confieren una gran diversidad de funcionalidades.

Así mismo, las múltiples posibilidades que ofrece la estructura perovskita para establecer diferentes modelos de orden, tanto en la subred catiónica como en la aniónica como consecuencia de su flexibilidad para la sustitución total o parcial de los cationes de las posiciones *A* y/o *B* eleva, aún más si cabe, el interés de este tipo de óxidos[1]. Dentro de los distintos tipos de orden catiónico, el que se establece en las posiciones *A* es menos común que entre cationes en las posiciones *B*, y los compuestos con orden laminar en la subred *A* poco frecuentes, lo que constituye un importante campo a explorar[2–4]. El orden laminar, relativamente poco frecuente debido a las tensiones de enlace (véase más adelante), se favorece en algunos casos introduciendo vacantes aniónicas en la composición, lo que afecta también a su estructura cristalina. De esta forma, el orden catiónico se acopla con la deficiencia aniónica obligando, en ocasiones, a que las vacantes ocupen posiciones específicas para conformar un orden laminar de distintos tipos de poliedros de coordinación en torno al metal *B* (ver un ejemplo en **Figura 1**). Esto confiere cierto carácter bidimensional a los compuestos resultantes con una enorme influencia sobre sus propiedades. De esta manera, la combinación de las características específicas de los elementos *B*, entre las que destacan la variabilidad en sus estados de oxidación e índices de coordinación, con la baja dimensionalidad de estos óxidos, puede dar lugar a la aparición de inusuales propiedades que pueden ser la base de nuevas tecnologías. En este sentido y como ejemplos, el orden catiónico y la localización de la deficiencia aniónica en determinadas posiciones de la estructura, junto con la valencia mixta del Cu, determinan las propiedades superconductoras del $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$[5]; la localización de las vacantes aniónicas dentro de determinados planos $(GdO)_x$ de la perovskita laminar $GdBaCo_2O_{5+\delta}$[6] juega un importante papel en la conductividad iónica del compuesto y la combinación entre el orden catiónico y de

poliedros de coordinación en la superred $SrFeO_{2.5}/CaFeO_{2.5}$ determina su comportamiento ferroeléctrico[7].

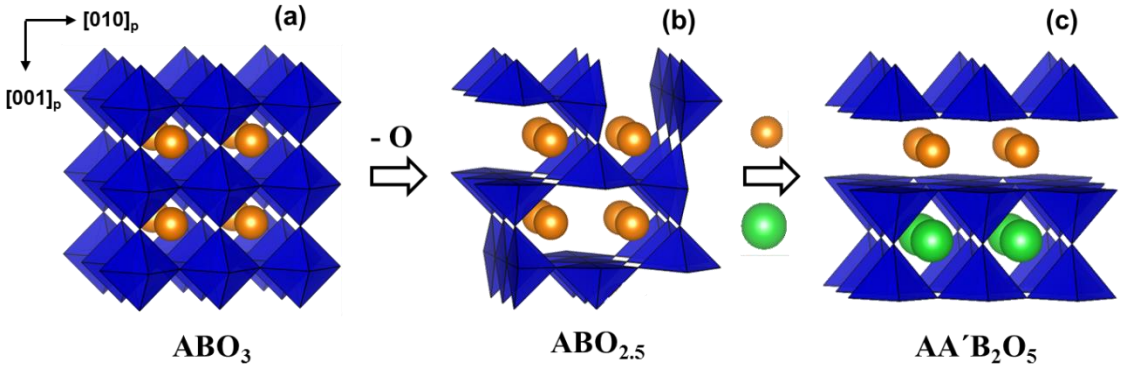

Figura 1. Representación de la estructura perovskita y de dos estructuras derivadas en función del contenido en oxígeno y del orden laminar. (a) Estructura de la perovskita cúbica ideal asociada a óxidos con fórmula ABO_3. (b) Estructura derivada de la perovskita conteniendo pirámides de base cuadrada distribuidas en las tres direcciones asociada a óxidos con fórmula $ABO_{2.5}$. (c) Estructura derivada de la perovskita conteniendo pirámides de base cuadrada distribuidas en capas coincidentes con el orden laminar de los cationes A asociada a óxidos con fórmula $AA´B_2O_5$.

En consecuencia, para preparar nuevos óxidos complejos con estructuras laminares relacionadas con la perovskita y determinadas propiedades, además de una selección adecuada del tipo de átomos *A* y *B*, es importante entender los principios que gobiernan la formación y distribución (ordenada o desordenada) de la deficiencia aniónica dentro de la estructura, del orden catiónico y el impacto conjunto de ambos efectos en las propiedades electrónicas de dichos compuestos.

2. ESTRUCTURA PEROVSKITA

2.1. Generalidades

Las perovskitas son familias de compuestos con una estructura cristalina relacionada con el mineral $CaTiO_3$ denominado perovskita[8]. El nombre deriva del geólogo y político ruso Count Lev Aleksevich Von Perovski y fue descubierto por Gustav Rose en los Montes Urales en 1839. Fueron descubiertas por Gustav Rose en los Montes Urales. La estructura ideal del tipo *perovskita*, de fórmula general ABX_3, presenta simetría cúbica con grupo espacial Pm-3m y queda ejemplificada en el mineral Tausonita $SrTiO_3$[9]. Esta estructura (**Figura 2)** se puede describir como una red tridimensional de octaedros de aniones X conectados por sus vértices a lo largo de las tres direcciones principales, con

el catión B ocupando su centro (coordinación 6: BX_6) y el catión A en el hueco cubo-octaédrico (coordinación 12: AX_{12}) resultante de la conexión de ocho octaedros.

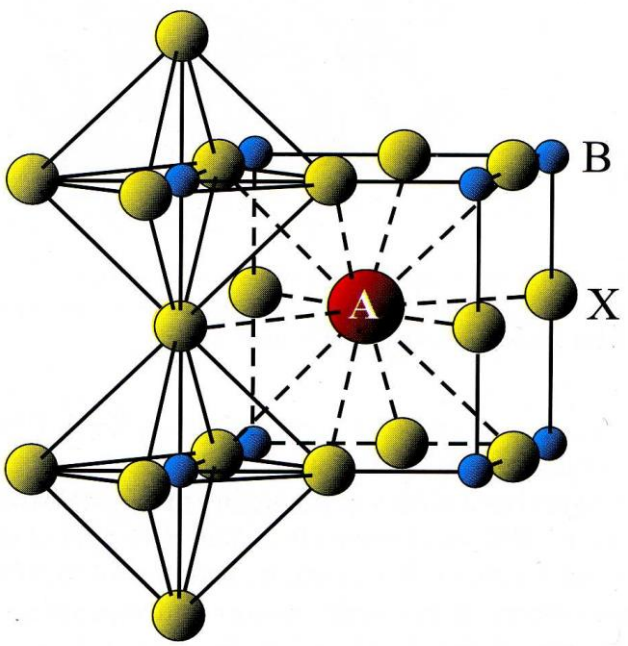

Figura 2. Representación de la celda unidad de la estructura perovskita ideal ABX_3 que muestra la coordinación octaédrica de los cationes B (rodeado por 8 aniones X) y la cubo-octaédrica de los cationes A (rodeado por 12 aniones X). Imagen recogida de *Mitchell et. al.*[10].

Esta estructura cúbica ideal sólo tiene lugar para una combinación de átomos A, B y X con unos tamaños determinados. A medida que el tamaño del catión A disminuye manteniéndose constante el de B o se modifique el tamaño de B manteniéndose constante el tamaño de A, se producen diferentes modificaciones en las distancias de enlace A-X y B-X que originan poliedros BX_6 y AX_{12} irregulares. Estas distorsiones inducen tensiones en la estructura. Así por ejemplo, como consecuencia de la variación de las distancias A-X se puede modificar el índice de coordinación en torno a A al tiempo que los octaedros BO_6 rotan en torno a uno, dos, o los tres ejes cristalográficos principales, dando lugar al mecanismo más común de distorsión en la estructura perovskita, la inclinación (*tilting* en inglés) de los octaedros.

A principios del siglo XX, Goldschmidt calculó el tamaño óptimo de los cationes A y B en la simetría cúbica a partir de los radios iónicos e introdujo un criterio conocido como factor de tolerancia (t) que permite predecir si se va a producir inclinación de los octaedros en función del radio R de los iones que la componen[11] $t = \frac{R_X+R_A}{\sqrt{2}(R_X+R_B)}$

De esta manera, la estructura perovskita cúbica ideal presenta un factor de tolerancia t = 1. Cuando t < 1, los cationes A son más pequeños que el tamaño ideal de las cavidades cubo-octaédricas, lo que conduce a inclinaciones y giros cooperativos de los octaedros BO_6 que conforman la red como se observa en la **Figura 3**. Así, la estructura perovskita se desvía de la simetría cúbica y se pueden encontrar compuestos con estructura perovskita y simetría tetragonal, ortorrómbica, monoclínica e incluso triclínica y con los B-O-B son menores a 180º. Dependiendo del tipo de inclinación relativa de los octaedros con respecto a los ejes principales de la estructura, se distinguen distintos sistemas de orientación relativa, los cuales han sido ampliamente estudiados y clasificados[12–15]. Por otro lado, cuando t > 1, los cationes A más grandes (con respecto al caso ideal) necesitan acomodarse y la red de octaedros se distorsiona dando lugar a sistemas hexagonales.

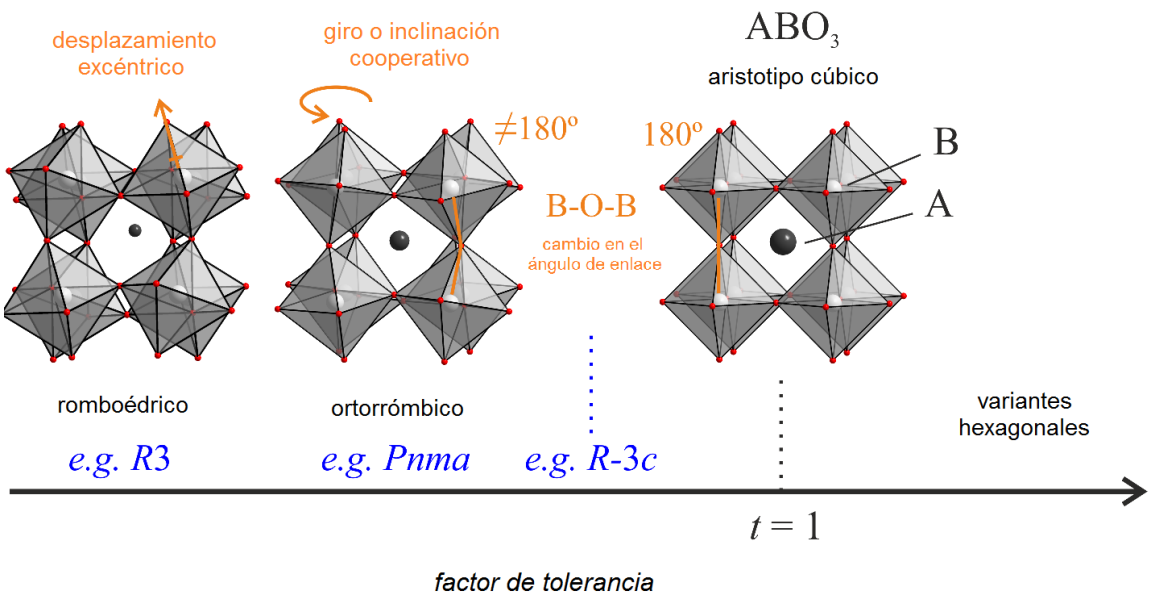

Figura 3. Esquema de las distorsiones en la estructura perovskita. Ejemplos representativos de los grupos espaciales en azul observados en función del factor de tolerancia t.

No obstante, el factor de tolerancia t no es el único parámetro que conduce a los compuestos tipo perovskita a adoptar una simetría determinada con un grupo espacial u otro como consecuencia de la diferente inclinación de los octaedros, puesto que no sólo influye el tamaño relativo de los iones en la estructura sino, también otros factores como el grado de covalencia del enlace (principalmente el enlace B-X), las interacciones metal-metal y los efectos Jahn-Teller de primer y segundo orden, entre otros. Por ejemplo, la presencia del efecto Jahn-Teller en compuestos conteniendo Mn^{3+} (d^4) o

Cu^{2+} (d^9) puede dar lugar al acortamiento o la elongación de la distancia de enlace B-X, lo que provoca el desplazamiento del catión B del centro del octaedro. Un mecanismo diferente de distorsión se ejemplifica a través del compuesto $BaBiO_3$, en el que los átomos de bismuto en dos estados de oxidación diferente, 3+ y 5+, se encuentran ordenados dentro de la estructura. Existen dos distancias de enlace Bi-O distintas: una distancia corta Bi^{5+}-O y otra larga Bi^{3+}-O que resultan en una distorsión cooperativa de los octaedros[16,17]. Todos estos mecanismos de distorsión son reflejo de la gran flexibilidad estructural de la estructura perovskita.

Precisamente esta amplia flexibilidad estructural confiere a la perovskita una gran versatilidad química en su composición en ambas subredes, especialmente en la catiónica (**Figura 4**).

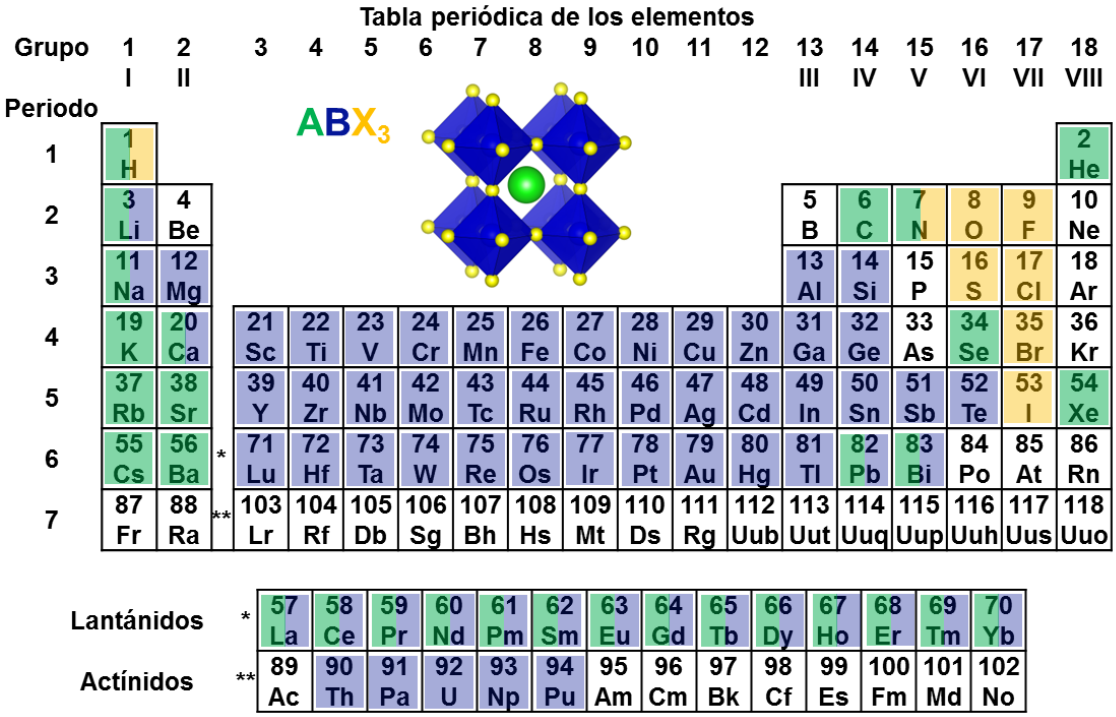

Figura 4. Elementos de la tabla periódica cuyos átomos pueden ocupar las posiciones *A* (en verde), las posiciones *B* (en azul) y las posiciones *X* (en amarillo) de la estructura perovskita ABX_3. Imagen adaptada de *Schlom et. al*[18].

No sólo la flexibilidad estructural es la responsable de la gran variedad composicional sino también la capacidad de esta estructura para acomodar vacantes aniónicas, cuya disposición espacial modifica tanto el entorno de coordinación como el estado de oxidación de los átomos B lo que, como veremos, tiene una influencia directa sobre las propiedades de los compuestos que la adoptan. Al mismo tiempo, la amplia

combinación de cationes A y B, con diferentes estados de oxidación y tamaños induce, en algunos casos, efectos de orden en la subred catiónica. Por todo ello, consideramos conveniente la descripción, a continuación, por un lado, de la subred aniónica y su estequiometría, y por el otro, de la subred catiónica y los posibles órdenes atómicos dentro de ella y así mismo, las interrelaciones entre ambas.

2.2. Subred aniónica, deficiencia de oxígeno y su distribución

Desde el punto de vista de la subred aniónica, aunque existen una gran variedad de compuestos que cristalizan en el tipo estructural perovskita con diferentes tipos de aniones formando así familias de halogenuros[19,20], oxinitruros[21], hidruros[22,23] y sulfuros[24], nuestro trabajo se concentra en los más comunes: los óxidos. En ellos, la formación de vacantes aniónicas es frecuente y los óxidos que presentan estructura perovskita con deficiencia aniónica se encuentran normalmente en el intervalo de estequiometrías entre $ABO_{2.5}$ y ABO_3 y por tanto con fórmula general $ABO_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$), aunque a través de condiciones muy reductoras (*i.e.*: utilizando atmósferas o corrientes reductoras como *forming gas* o H_2 y también especies químicas como el CaH_2 que al descomponerse liberen hidrógeno en la síntesis) se pueden estabilizar estequiometrías con valores superiores de $\delta = 0.5$ llegando, incluso, a $\delta = 1$: ABO_2[25,26]. No obstante, en este trabajo nos centraremos en aquellos óxidos con fórmula $ABO_{3-\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$).

La formación de vacantes aniónicas puede ser el resultado de la sustitución de un catión, tanto en las posiciones *A* como en las *B*, por otro en menor estado de oxidación, o por la reducción del estado de oxidación de algún catión. Así por ejemplo, en un sistema $A^{II}B^{IV}_{1-x}B'^{III}_{x}O_{3-\delta}$ donde A presenta un estado de oxidación 2+, B´ con estado de oxidación 4+ y B´ con estado de oxidación +3, la formación de vacantes se daría a través de la sustitución de B´ por B. El efecto global en la red de aniones puede visualizarse de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$2B^{4+} + 6O^{2-} \rightarrow 2B'^{3+} + 5O^{2-} + V_O'' \quad \text{(donde } V_O'' \text{ simboliza una vacante de oxígeno)}$$

Hasta el momento estamos considerando que las vacantes V_O'' creadas se distribuyen al azar en la estructura formando, así, compuestos *no estequiométricos*. No obstante, en una gran cantidad de óxidos derivados de la perovskita, las vacantes se ordenan y, por ello, no se les puede considerar vacantes sino posiciones sin ocupar, formando poliedros

de coordinación no octaédricos en torno a los cationes B y dando lugar a compuestos *estequiométricos*. Por ejemplo, óxidos de fórmula $ABO_{2.5}$ son compuestos estequiométricos del tipo $A_2B_2O_5$ cuya estructura, que nos servirá como hilo conductor para la discusión a partir de aquí, puede ser el resultado de la combinación de diferentes poliedros de coordinación: octaedros y tetraedros, octaedros y plano-cuadrados o pirámides de base cuadrada.

2.2.1. Fases derivadas de la perovskita conteniendo tetraedros

Cuando los tetraedros y octaedros se ordenan a lo largo de la dirección $[001]_p$ en una secuencia de capas ...OTOT... conectadas por sus vértices donde O es el octaedro BO_6 y T es el tetraedro BO_4 (**Figura 5a**), la estructura recibe el nombre de *brownmillerita* y tiene una fórmula general $A_2B_2O_5$. Los tetraedros unidos por sus vértices y orientados de forma alternada en la dirección $[110]_p$ (p hace referencia a la estructura perovskita cúbica), dan lugar a una superestructura de orden cuatro de la estructura perovskita ideal a lo largo de la dirección $[001]_p$. Así, la celda unidad de la *brownmillerita* se escribe en términos de la estructura perovskita ideal como $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 4a_p$, siendo a_p el parámetro reticular de la perovskita cúbica. Además, en la estructura brownmillerita, las cadenas de tetraedros rotan en direcciones opuestas a lo largo de $[1\text{-}10]_p$ mostrando lo que se denomina *corrugación* en comparación con el motivo ideal. Hay dos posibilidades de *corrugación* de las cadenas, a izquierda (I) o a derecha (D). La disposición de esas cadenas a lo largo de la dirección $[001]_p$ da lugar a diferentes celdas unidad con distintos grupos espaciales de la fase brownmillerita como se muestra en las **Figuras 5b** y **c**[29–31] y que, como veremos, tiene importantes implicaciones en la formación de estructuras polares. Esta estructura brownmillerita se encuentra estabilizada por la capacidad de cationes como Fe^{3+}, Co^{3+}, Al^{3+} o Ga^{3+}, entre otros, de rodearse de entornos tetraédricos y son muchos los compuestos que cristalizan en este tipo estructural, como $Ca_2Fe_2O_5$[32,33], Ca_2AlFeO_5[34,35], Ca_2AlMnO_5[36], Ca_2GaFeO_5[37], Ca_2CoFeO_5[38], $Sr_2Fe_2O_5$[39,40], entre otros.

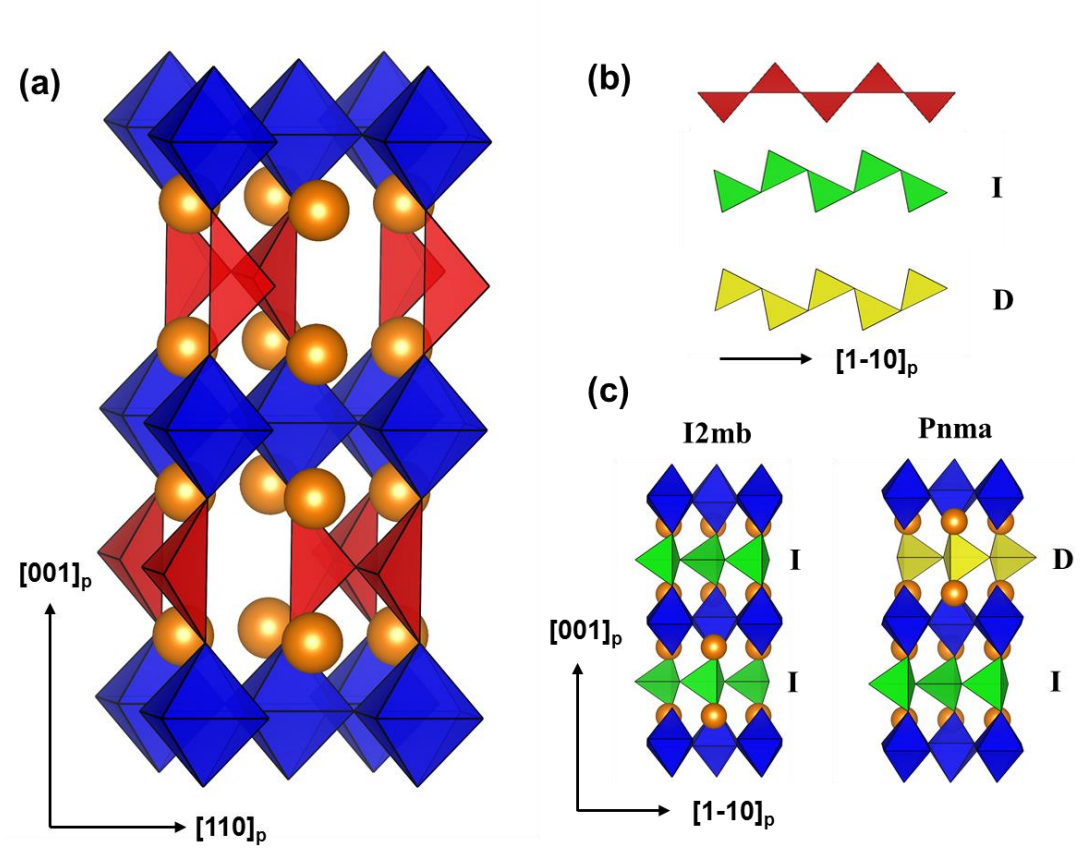

Figura 5. (a) Representación de la estructura cristalina brownmillerita ideal. (b) Distintas formas de *corrugación* de las cadenas de tetraedros: en rojo sin distorsión, en verde *corrugación* de las cadenas hacia la izquierda (I) y en amarillo *corrugación* hacia la derecha (D). (c) Distintos polimorfos de la estructura brownmillerita en función del apilamiento de las cadenas tetraédricas: óxidos como el $CaSrFe_2O_5$[27] cristalizan en el grupo espacial *I2mb* y otros como el $Sr_2MnGa_2O_5$[28] cristalizan el grupo espacial *Pnma*.

Por otro lado, en el intervalo de composiciones entre $ABO_{2.5}$ y ABO_3, se pueden encontrar distintos compuestos estequiométricos en función del número de capas de octaedros separando las de tetraedros. Se establece, así, una *serie homóloga* de fórmula general $A_nB_nO_{3n-1}$, donde *n-1* capas de octaedros se alternan con una de tetraedros a lo largo de $[001]_p$ (**Figura 6**). La brownmillerita es el miembro $n = 2$ mientras que a la perovskita cúbica le corresponde $n = \infty$. Entre los miembros intermedios destaca $n = 3$, el cual, como veremos, puede coincidir con la presencia de orden catiónico.

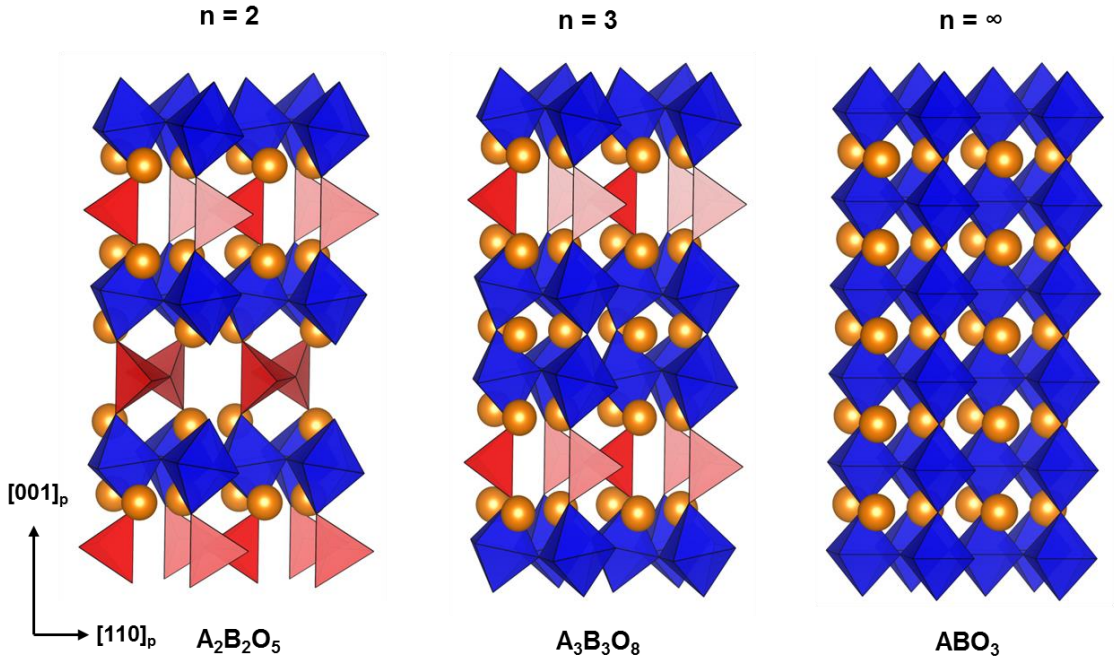

Figura 6. Representación de la estructura cristalina de miembros *n* = 2 (izquierda), *n* = 3 (centro) y *n* = ∞ derecha de la serie homóloga $A_nB_nO_{3n-1}$.

2.2.2. Fases derivadas de la perovskita conteniendo pirámides con base cuadrada

En lugar de coordinación tetraédrica, los óxidos estequiometría $A_2B_2O_5$ pueden contener pirámides con base cuadrada. La formación de estos poliedros en estos óxidos coincide, en ocasiones, con la presencia de iones que favorezcan la denominada distorsión Jahn Teller[41] (*i.e.*: Mn^{3+}, Co^{3+} o Cu^{2+}). Así, óxidos mixtos de manganeso como $Ca_2Mn_2O_5$[38] y $Sr_2Mn_2O_5$[42] cristalizan con estructuras en las que todos los cationes B presentan entornos de coordinación piramidal con base cuadrada BO_5 como las que se presentan en la **Figura 7**. Como consecuencia, el catión *A* ocupa ahora huecos de coordinación 10. Las pirámides muestran un enlace largo entre el catión *B* y el oxígeno apical, tres enlaces ecuatoriales de distancia intermedia y el cuarto enlace ecuatorial más corto al oxígeno que está formando el enlace apical en la pirámide contigua. En los óxidos de manganeso, la distribución de los enlaces origina ordenamiento orbital en los Mn^{3+}, con los orbitales d_z^2 semiocupados y alineados a lo largo del enlace apical. Esta disposición está asociada a la distorsión Jahn-Teller del Mn^{3+} que justifica la formación de esta estructura en las manganitas en lugar de la estructura brownmillerita.

En el caso del $Sr_2Mn_2O_5$, a medida que aumenta el contenido en oxígeno parte del Mn^{3+} se oxida a Mn^{4+} y se forman dos fases intermedias: $Sr_5Mn_5O_{13}$ y $Sr_7Mn_7O_{19}$[43]. Estas dos

fases se generan formalmente a partir de la unión de las pirámides de base cuadrada en cuyo centro se coloca el Mn^{3+} (que como dijimos presenta efecto Jahn-Teller) y octaedros donde se sitúa el Mn^{4+}, como se representan en la **Figura 7**. En estas fases surgen órdenes de carga y orbital, y pueden ser consideradas como parte de otra serie homóloga de estructuras con fórmula $Sr_{n+4}(Mn^{3+})_4(Mn^{4+})_nO_{10+3n}$ ($A_{n+4}(B^{3+})_4(B^{4+})_nO_{10+3n}$) en la que el compuesto de composición $Sr_2Mn_2O_5$ ($Sr_4Mn_4O_{10}$) es el primer término de la serie (n = 0).

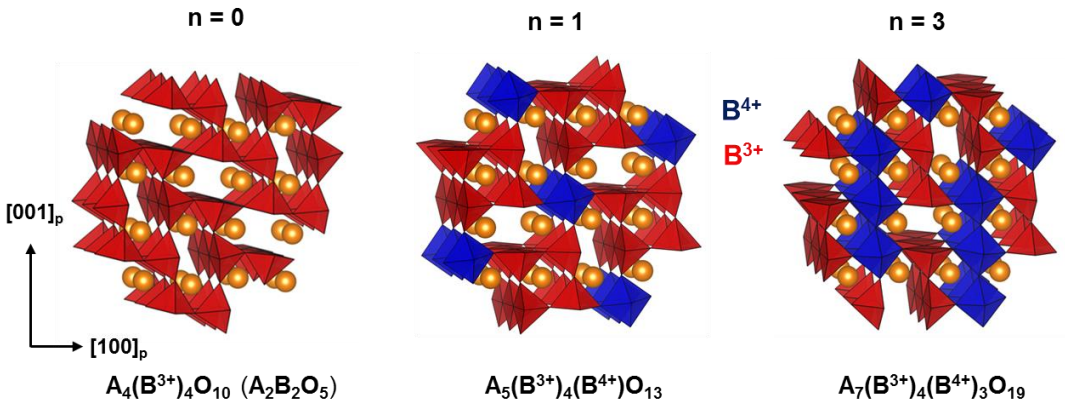

Figura 7. Representación de la estructura cristalina de miembros *n* = 0 (izquierda), *n* = 1 (centro) y *n* = 3 derecha de la serie homóloga $A_{n+4}(B^{3+})_4(B^{4+})_nO_{10+3n}$.

Otros ejemplos de estas estructuras deficientes en oxígeno con entornos de coordinación piramidales se encuentran en compuestos conteniendo Cu^{2+}, el cual también presenta efecto Jahn-Teller. De esta manera, existen fases isoestructurales a los óxidos de manganeso como $BaLa_4Cu_5O_{13}$[44], también estabilizadas por ordenamiento orbital y de carga.

Por último, merece la pena mencionar que, aunque los entornos de coordinación piramidales de base cuadrada se encuentran estabilizados por cationes con efecto Jahn-Teller, curiosamente el Fe^{3+}, que no presenta efecto Jahn Teller y posee una mayor tendencia a las coordinaciones tetraédrica y octaédrica, presenta en ciertos compuestos como el $Ba_2Fe_2O_5$[45] o distintos miembros de la serie homóloga $Sr_nFe_nO_{3n-1}$[46], este tipo de coordinación. Su formación, en este caso, parece estar asociada a efectos estéricos determinados por el catión A.

2.2.3. Fases derivadas de la perovskita conteniendo plano-cuadrados

El tercer modelo en óxidos de estequiometría $A_2B_2O_5$ consiste en estructuras laminares formadas por el apilamiento de unidades de octaedros BO_6 (O) y unidades plano-cuadradas BO_4 (PC). Estas unidades O y PC se pueden ordenar de diferentes formas, dando por ejemplo una secuencia de apilamiento O(PC)O(PC) a lo largo de la dirección $[110]_p$. (**Figura 8**). Cristalizan en esta estructura, compuestos como el $La_2Ni_2O_5$[47] . Esta estructura se puede explicar en base a la estructura brownmillerita a través de la eliminación de los oxígenos apicales de las unidades de tetraedros a lo largo de la dirección $[001]_p$. Los planos BO_2 y $A_{0.5}[\ ]_{0.5}$ (donde [ ] denota posiciones sin ocupar) se ordenan a lo largo de la dirección $[110]_p$ separados por los octaedros BO_6 para formar la estructura laminar.

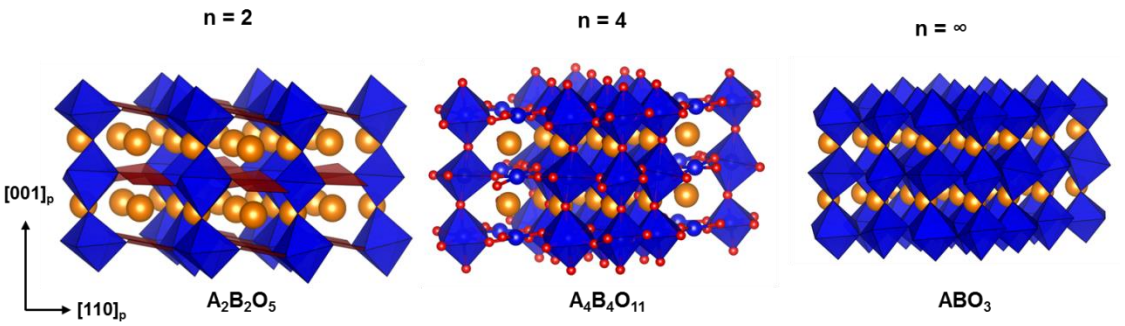

Figura 8. Representación de la estructura cristalina de miembros n = 2 (izquierda), n = 4 (centro) y n = ∞ derecha de la serie homóloga $A_nB_nO_{3n-1}$.

En común con los óxidos tipo perovskita conteniendo tetraedros o pirámides de base cuadrada, los óxidos conteniendo unidades plano-cuadradas pueden formar también series homólogas de fórmula general $A_nB_nO_{3n-1}$ donde *n-1* octaedros se alternan con las unidades plano-cuadradas a lo largo de la dirección $[110]_p$ (**Figura 7**).

Por tanto, el tamaño, el estado de oxidación (ya sea único o mixto), el grado de covalencia en el enlace y los posibles efectos Jahn-Teller asociados al catión *B*, son los principales responsables de que se establezcan unos u otros entornos de coordinación alrededor de este catión, aunque no podemos olvidar el papel que juega el tamaño del catión *A* en algunos casos como por ejemplo en los aquí mencionados $Sr_2Fe_2O_5$ y $Ba_2Fe_2O_5$. Obviamente, hay que tener en cuenta estos aspectos a la hora de *diseñar* los óxidos objeto de nuestro estudio.

2.3. Subred catiónica y orden catiónico en estructura perovskita

La mayoría de los elementos metálicos y algunos no metálicos de la tabla periódica pueden estar presentes como cationes en la estructura tipo perovskita, como se muestra en la **Figura 4**. Por otro lado, sustituciones catiónicas concretas dentro de la estructura, tanto en las posiciones A como en las B, pueden dar lugar a diferentes fases ordenadas que forman superestructuras del tipo perovskita[1]. Los factores determinantes a la hora de establecer el orden son las diferencias de carga y tamaño entre los cationes. En la **Figura 9** se muestran las formas habituales en las que se pueden ordenar los cationes en las posiciones B o en las A cuando la relación catiónica en una de las dos posiciones es 1:1. Se distinguen tres modelos de orden denominados *cloruro sódico, columnar y laminar* y que responden a orden en 0, 1 y 2 dimensiones, respectivamente.

En los compuestos de fórmula general $A_2BB'O_6$, el factor que influye principalmente en establecer el orden entre los cationes B y B´ es la diferencia de carga (que a su vez implica diferencias de tamaño). Por lo tanto, el modelo de orden más favorable será aquel que maximice la separación de cargas entre estos cationes minimizando las repulsiones estéricas y electrostáticas. Este es el orden tipo *cloruro sódico*. Se asume por norma general que se produce orden cuando la diferencia en el estado de oxidación es mayor de 2, mientras que si es 0 o 1 no existe orden de largo alcance. Cuando la diferencia en el estado de oxidación es igual a 2, otros factores como la diferencia de tamaño juegan un papel importante. Obviamente, ambos aspectos (estado de oxidación y tamaño) están íntimamente relacionados, entre sí y con la participación de covalencia en el enlace. El orden columnar o laminar, en pocas ocasiones se observa en compuestos del tipo $A_2BB'O_6$ y está estabilizado por efectos Jahn-Teller, como es el caso de los compuestos de Cu(II): $TRCuSnO_6$ (TR = elementos de tierra rara como La, Pr, Nd o Sm)[48,49] y La_2CuZrO_6[49].

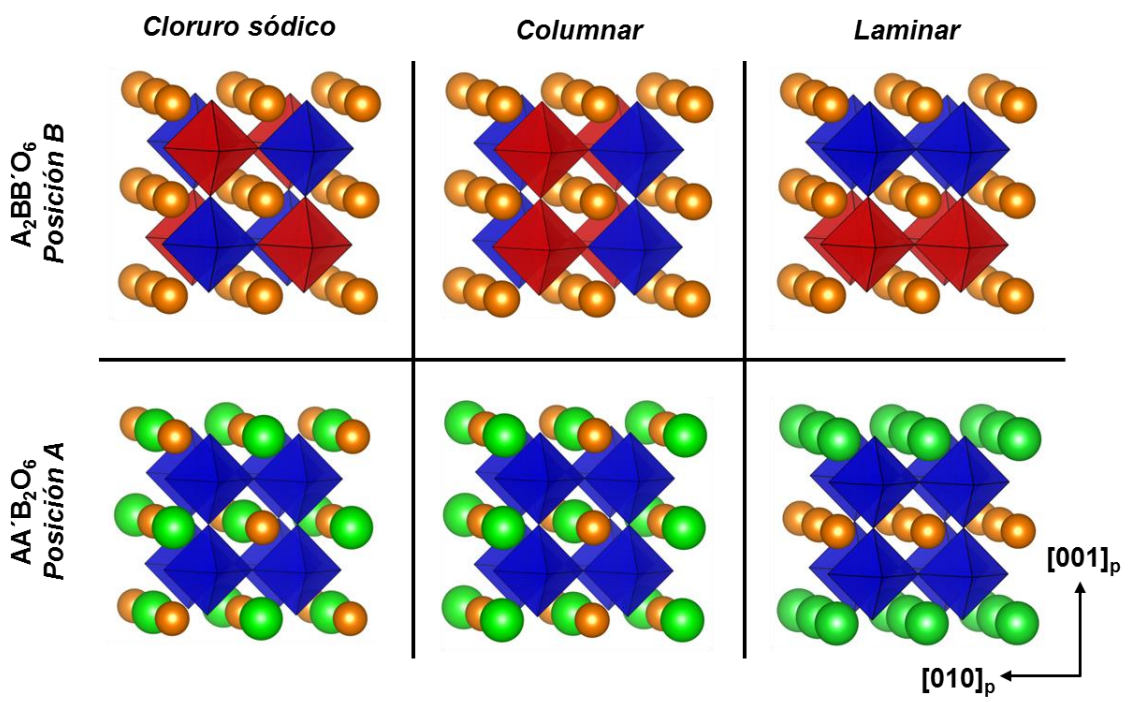

Figura 9. Representación de la estructura cristalina que originan diferentes órdenes catiónicos en perovskitas. De izquierda a derecha, se representan los órdenes *cloruro sódico*, columnar y laminar en las posiciones B (arriba) para dar compuestos $A_2BB´O_6$ y en A (abajo) para dar compuestos $AA´B_2O_6$.Imagen adaptada de *King et. al*[1].

El orden catiónico en la posición *A* para dar compuestos del tipo $AA´B_2O_6$ no es tan frecuente como en la posición B. Parece ser que en este caso, la diferencia de tamaño de los cationes A y A´ es el factor que afecta al orden estructural y tiene lugar, generalmente, entre elementos alcalinos o alcalinotérreos y un elemento de tierra rara. En este tipo de compuestos, el orden tipo laminar prevalece sobre los otros dos modelos de orden. Para entender por qué los cationes A prefieren el orden laminar mientras que los cationes B prefieren el orden *cloruro sódico*, tenemos que considerar la influencia del orden catiónico en su entorno de coordinación. En el caso de que exista un ordenamiento tipo *cloruro sódico* de los cationes B y B´, los oxígenos son cristalográficamente equivalentes, puesto que todos ellos están rodeados por un catión B y otro B´(véase **Figura 9**). En ese entorno, el oxígeno puede desplazarse hacia uno de los cationes alejándose del catión del otro en función de las necesidades de compensación de carga. Sin embargo, si los cationes B y B´ presentan un orden laminar, existen tres oxígenos cristalográficamente diferentes (reflejados como O1, O2 y O3 en la **Figura 9**), dos de los cuales se encuentran situados entre cationes iguales por lo que van a tener una valencia superior o inferior a la ideal desde el punto de vista del *Bond*

Valence Sum (BVS). Así pues, el ordenamiento laminar de los cationes *B* viola la quinta regla de Pauling ("*The number of essentially different kinds of constituents in a crystal tends to be small*"), según la cual, los iones, si es posible, deben presentar el mismo entorno de coordinación[50].

Al aplicar argumentos similares sobre el orden de los cationes A y A´ nos encontramos con una situación diferente. El orden tipo *cloruro sódico* vuelve a generar un único sitio cristalográfico para los oxígenos. Sin embargo, este sitio presenta simetría de inversión (**Figura 10**) sin que el oxígeno pueda desplazarse como respuesta a la diferencia de tamaños entre A y A´, lo cual implica que existan dos distancias iguales A-O y A´-O que hacen inestable este modelo de orden. El orden tipo laminar de los cationes *A* vuelve a originar tres sitios para los oxígenos con la consiguiente violación de las reglas de Pauling. Para que el orden laminar de la subred A tenga lugar, es necesario que se produzca una distorsión estructural con objeto de relajar las inestabilidades de enlace.

Entre los mecanismos de distorsión se encuentran la inclinación de octaedros[51], la creación de vacantes en *A*[52–55] o la formación de perovskitas dobles-dobles[56–58], entre otros. El modelo de mayor interés en esta Tesis Doctoral es el que relaciona el orden laminar en A con la deficiencia de oxígeno en la subred aniónica.

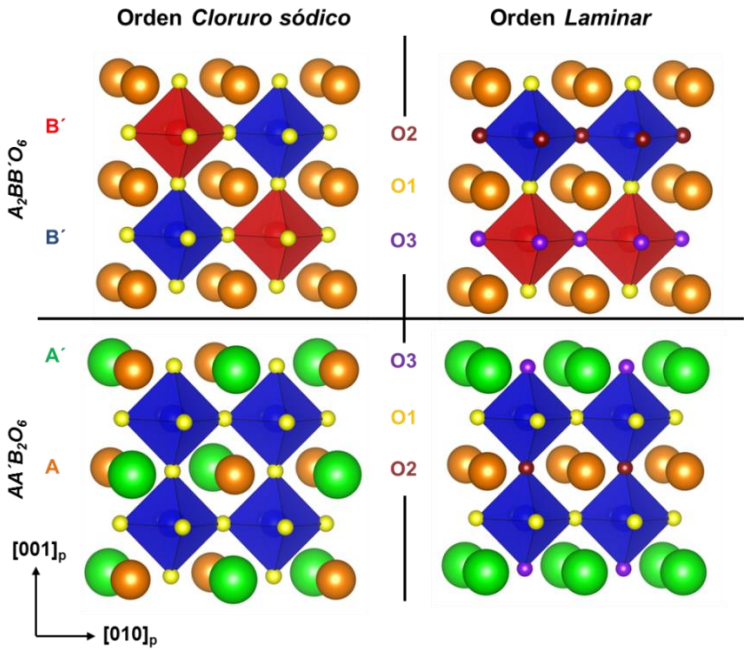

Figura 10. Representación de la subred aniónica de una perovskita resultado del orden *cloruro sódico* (izquierda) y laminar (derecha) en las posiciones *B* (arriba) y en las posiciones *A* (abajo).

3. ÓXIDOS DE METALES DE TRANSICIÓN COMBINANDO ÓRDENES CATIÓNICO Y ANIÓNICO. INFLUENCIA EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA Y EN LAS PROPIEDADES.

Como decíamos anteriormente, la deficiencia aniónica y la diferencia de tamaño entre A y A´ trabajan cooperativamente para estabilizar el orden tipo laminar de los cationes en las posiciones *A* de la estructura perovskita. Al mismo tiempo, en asociación con el orden en las posiciones *A*, las vacantes aniónicas pueden situarse en posiciones determinadas de la estructura dando a lugar a la formación de diferentes poliedros de coordinación en torno a A y A´ ordenados a lo largo del eje de apilamiento y que van a conferir al compuesto un carácter cuasi-bidimensional desde el punto de vista estructural e incluso de las propiedades. Por otro lado, una concentración elevada de vacantes aniónicas puede dar lugar a diferentes poliedros de coordinación en torno a los cationes B (metales de transición), que a su vez se combinen con el orden de los cationes A. En el presente trabajo, hemos prestado especial interés al orden tipo laminar en las posiciones A que tiene lugar entre elementos alcalinotérreos (AT: Ca^{2+}, Sr^{2+} y Ba^{2+}) y elementos de tierra rara (TR).

En general, los óxidos de metales de transición con estructura relacionada con la perovskita exhiben un amplio abanico de propiedades electrónicas de gran importancia, tanto desde el punto de vista fundamental como de las aplicaciones tecnológicas. De esta forma, se pueden mencionar propiedades tales como magnéticas, magnetoeléctricas, dieléctricas y ferroeléctricas, catalíticas, superconductoras, termoeléctricas, multiferroicas y conductividad mixta (iónica y electrónica)[59–64], entre otras, además de otros interesantes fenómenos como transiciones de fase metal-aislante, ondas de densidad de carga u orden de carga [65–69]. El orden tipo laminar de los cationes en las posiciones A de la perovskita, en combinación con la deficiencia aniónica distribuida en planos concretos de la estructura y originando diferentes poliedros de coordinación en torno a los diferentes cationes, tiene una influencia directa sobre estas propiedades. Esto permite, en principio, a través de una cuidadosa selección del tipo de cationes, tanto en las posiciones *A* como en las *B* de la perovskita, el diseño y control de las propiedades deseadas. En concreto, en esta Tesis Doctoral, se pretende investigar la influencia que diferentes órdenes de tipo laminar puedan tener sobre las propiedades

superconductoras, electroquímicas, y magneto-eléctricas de diferentes óxidos de metales de transición basados en la estructura perovskita.

3.1. Influencia del orden estructural en las propiedades superconductoras.

La capacidad del cobre para adoptar entornos de coordinación plano-cuadrados, piramidales o, incluso, lineales, en combinación con el orden catiónico laminar entre elementos de tierras raras y alcalinotérreos, resulta en la formación de un gran número de compuestos con estructura derivada de la perovskita denominados convencionalmente *cupratos superconductores de alta* T_c[70]. Estas estructuras, con un marcado carácter bidimensional asociado al orden laminar, tanto catiónico como de los poliedros de coordinación, permiten la aparición de propiedades superconductoras. Por ejemplo, el cuprato más conocido es el óxido de fórmula general $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ ($0 < \delta < 1$), comúnmente denominado YBCO (en castellano YBaCuO)[71,72] cuya estructura presenta orden laminar entre Y^{3+} y Ba^{2+} en la secuencia Y-Ba-Ba dando como resultado una superestructura triple de la perovskita donde, como veremos más adelante, el Cu puede presentar diferentes entornos de coordinación. En la estructura cristalina de este compuesto se distinguen dos grandes bloques: los bloques superconductores y los bloques de reserva de carga, como se recoge en la **Figura 11**. En base a estos, la fórmula de este compuesto se puede reescribir como $CuBa_2YCu_2O_{6+\delta}$ ($0 < \delta < 1$).

En general, el conjunto de *cupratos* se pueden formular como $M_m(AT)_2TR_{n-1}Cu_nO_{2n+m+2}$ (AT = Ca, Sr y Ba), agrupándose en diferentes familias en función del catión M introducido (M = Cu, Hg, Bi, entre otros metales, frecuentemente metales de transición). De nuevo, la fórmula general de estos compuestos se puede reescribir de la siguiente manera $[(ATO)(MO)_m(ATO)] + \{(CuO_2)[RE(CuO_2)_{n-1}\}$ reflejando, así, los dos grandes bloques (**Figura 12**) mencionados en el YBCO con distinto comportamiento electrónico.

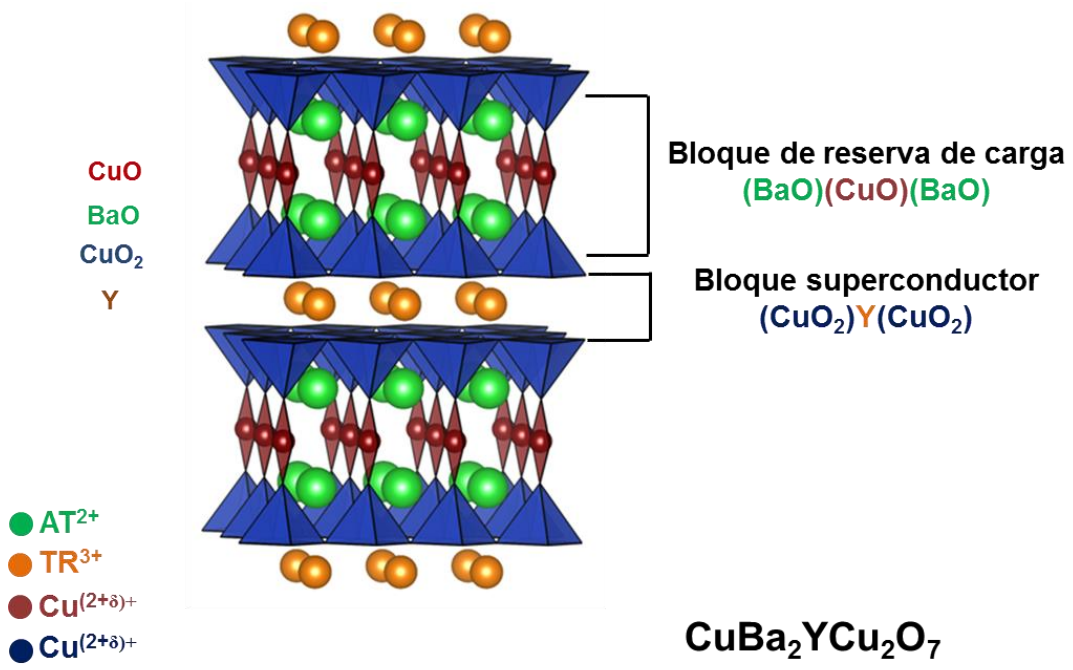

Figura 11. Representación de la estructura cristalina del compuesto $CuBa_2YCu_2O_7$ donde se reflejan los dos bloques: el bloque superconductor $(CuO_2)Y(CuO_2)$ y el bloque de reserva de carga (BaO)(CuO)(BaO).

El bloque $[(ATO)(MO)_m(ATO)]$, que permite modificar ampliamente su composición, incluye los cationes M con coordinación variable, permitiendo así insertar oxígenos con objeto, como veremos, de acumular portadores de carga y transferirlos al segundo de los bloques, razón por la cual reciben el nombre de *bloque de reserva de carga*. Por otro lado, el bloque $\{(CuO_2)[RE(CuO_2)_{n-1}\}$, denominado *bloque superconductor*, está constituido por láminas de Cu y O denominadas planos CuO_2. Estos planos CuO_2 se apilan alternándose con los bloques $[(AtO)(MO)_m(AtO)]$ de reserva de carga. Nótese que, dentro de los asignados como bloques de planos CuO_2, los átomos de Cu pertenecientes a las láminas intermedias presentan una coordinación plano cuadrada mientras que en las láminas más exteriores los átomos de Cu presentan una coordinación piramidal. Únicamente se consideran pertenecientes a los planos superconductores CuO_2, el átomo de Cu y los oxígenos en la base cuadrada mientras que el oxígeno de la posición apical, situado a una mayor distancia del Cu, se incluye en el bloque de reserva de carga. Dependiendo del número de planos CuO_2 por bloque, se puede distinguir entre *cupratos* monocapa, bicapa, tricapa, etc. En estos planos CuO_2 aislados, surge la denominada *superconductividad de alta temperatura* como resultado del apareamiento de los electrones formando los denominados *pares de Cooper* en

combinación con un estado coherente de todos los pares para establecer un condensado de bosones similar al que se forma en el ^{3}He a bajas temperaturas[73].

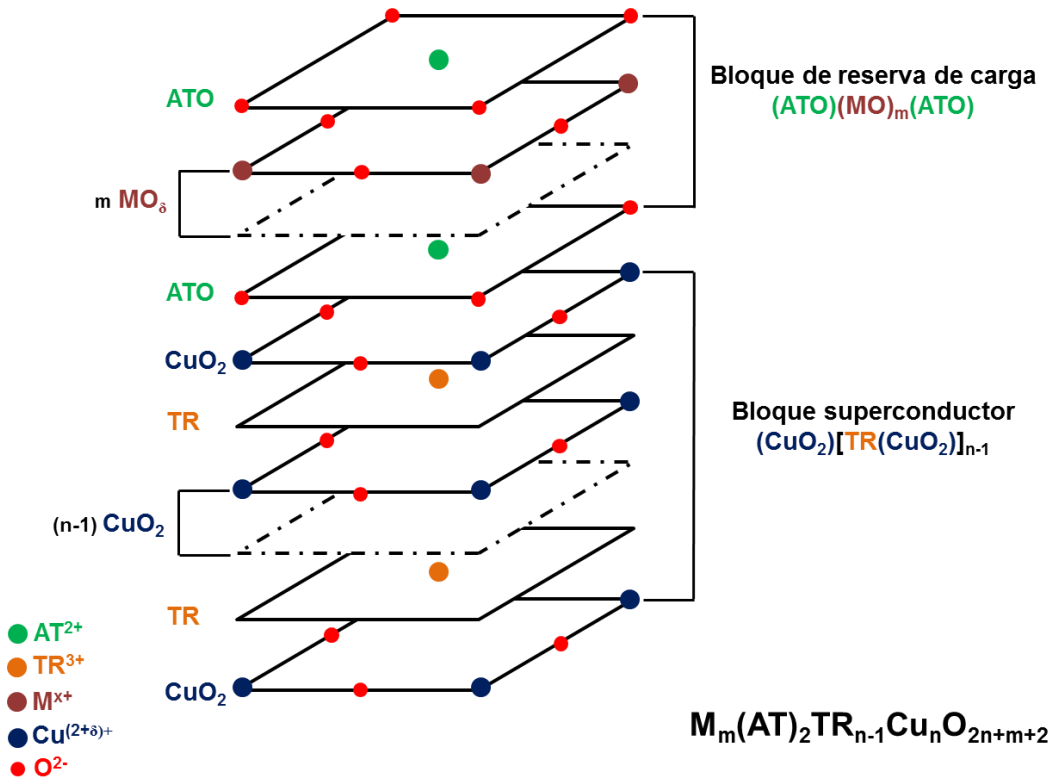

Figura 12. Representación esquemática de la estructura laminar de cupratos $M_m(AT)_2TR_{n-1}Cu_nO_{2n+m+2}$ en bloques [(ATO)(MO)$_m$(ATO)] y {(CuO$_2$)[RE(CuO$_2$)$_{n-1}$}apilados a lo largo del eje c. Imagen adaptada de Chu et. al[74].

Dentro de los planos superconductores, el orbital dx^2-y^2 de los átomos de Cu es el que presenta la máxima energía de los 5 orbitales 3d como consecuencia del efecto del campo del cristal. Se forma, así, una banda dx^2-y^2 por hibridación de los orbitales dx^2-y^2 de los cationes de Cu con los orbitales 2p de los iones óxido de la misma simetría que juega un papel fundamental en las propiedades superconductoras del cuprato (**Figura 13a**).

Idealmente, en el conocido como estado inicial o *parent state*, todos los cationes de Cu en los planos CuO_2 presentan un estado de oxidación +2, con una configuración electrónica Cu^{2+}: $d_{xz}^2 d_{yz}^2 d_{xy}^2 d_{z^2}^2 d_{x^2-y^2}^1$, es decir, con 9 electrones 3d (y un hueco 3d) que permiten formar una banda semillena con espín ½ en el enlace Cu-O. Se esperaría, por tanto, un comportamiento metálico de acuerdo a un modelo de bandas. Sin embargo, en este caso, debido a que la energía interelectrónica o parámetro de Hubbard *U* es mayor que la anchura de banda *W* (*U* >>> W) los electrones tienden a evitar la

doble ocupación de los estados de la banda y existen electrones desapareados (electrones localizados)[75,76]. De esta manera, el estado inicial o *parent state* es un estado aislante (conocido como aislante de Mott[77]) que, además, presenta interacción antiferromagnética entre sus espines (**Figura 13b**).

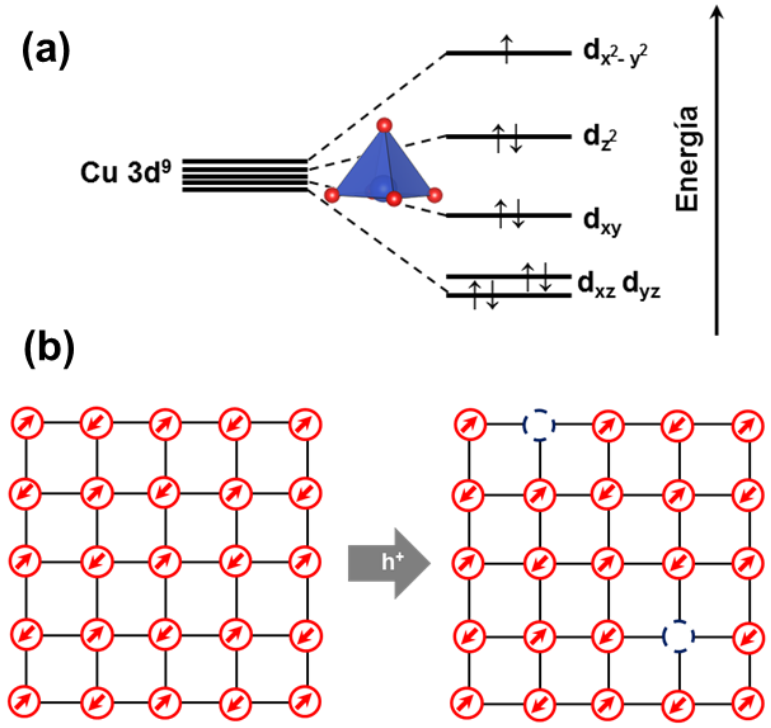

Figura 13. (a) Representación esquemática del desdoblamiento energético de los orbitales 3d como consecuencia del efecto del campo del cristal de un ion Cu(II) en un entorno piramidal de base cuadrada (b) Esquema de los planos CuO_2 en el estado inicial o *parent state* (izquierda) y con dopado con huecos electrónicos en el estado superconductor (derecha). Los círculos rojos representan los átomos de Cu donde la flecha indica la dirección del espín.

Para que surjan la propiedades superconductoras en estos sistemas es necesario variar el estado de oxidación +2 del Cu en los planos CuO_2, o lo que es lo mismo, dopar estos planos con huecos[74] o electrones[78], como ocurre en un semiconductor, alejándonos así del denominado "llenado mitad". En este trabajo, hemos estudiado sistemas con valencia mixta Cu^{2+}/Cu^{3+} (introduciendo huecos electrónicos). Uno de los métodos para modificar ese equilibrio Cu^{2+}/Cu^{3+} consiste, como veremos, en la inserción o eliminación de oxígenos de la zona de reserva de carga. La presencia de valencia mixta en los planos CuO_2 suprime la localización electrónica, el término *W* comienza a tener un valor mayor que *U* cuando nos alejamos del "llenado mitad" y modifica notablemente los comportamientos magnético y eléctrico del sistema, como queda plasmado en el muy conocido diagrama de fases de los cupratos en función del nivel de

dopado *p* (**Figura 14**). En su evolución hacia el estado superconductor desde el estado inicial, en el sistema surgen y compiten una gran variedad de fases electrónicas consecuencia de la interacción entre carga, espín y la propia red en la región de bajo dopado[79–81]. Dentro de esta región, a partir de un determinado nivel de dopado y por debajo de una temperatura crítica T_C, se produce el estado superconductor. Al sobrepasar esta T_C, los electrones se mantienen apareados sin presentar un estado coherente en la conocida como región del *pseudogap*[81,82]. El incremento en el nivel de dopado favorece la condensación de los pares aumentando así la T_C. Sin embargo, esta dependencia de la T_C con el nivel de dopado no es creciente en todo el intervalo de dopado sino que presenta la forma aproximada de una *semielipse*. Esto implica que, a partir de un nivel de dopado, que corresponde al máximo de T_C, esta comienza a disminuir y comienza la región de sobredopado hasta que, finalmente, a muy altos niveles de dopado, la superconductividad desaparece y el sistema se comporta como un líquido de Fermi que puede explicarse en términos de la física de metales convencionales.

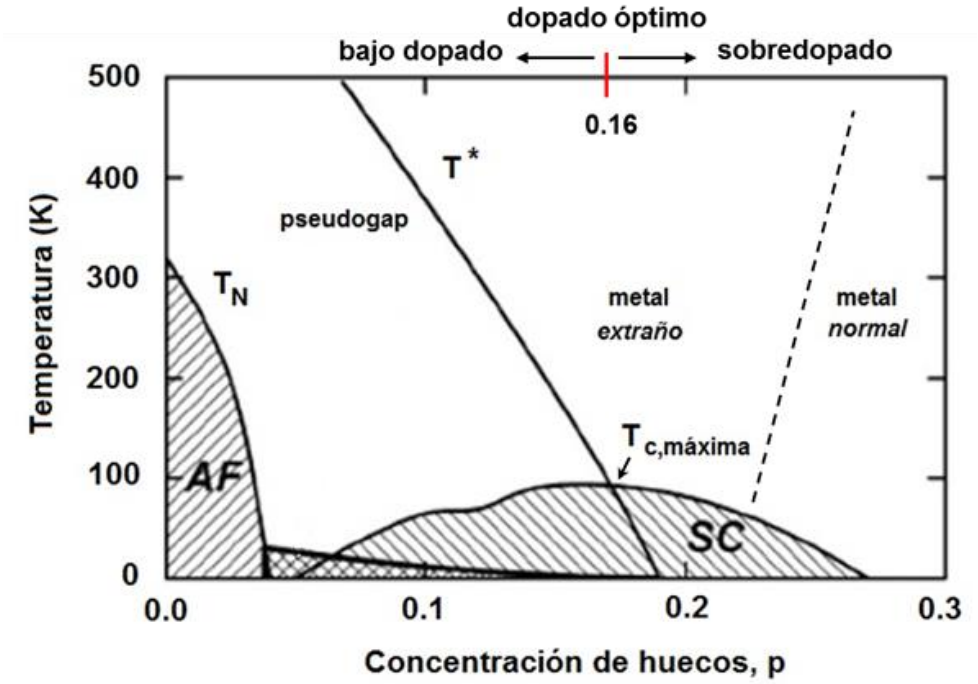

Figura 14. Diagrama de fases electrónicas de los *cupratos superconductores de alta T_C.*

El intervalo de dopado en el que se extiende la región superconductora se localiza comúnmente entre $p \sim 0.06$ y 0.31 y dentro de él, el conocido como *nivel de dopado óptimo*, corresponde al máximo de la región superconductora (máxima T_C) y se ha

establecido, de forma *universal*, en una concentración de huecos $p \sim 0.16$ por plano CuO_2, independientemente de la composición del cuprato[83,84]. Sin embargo, varios autores han cuestionado la universalidad al observarse que, en algunas familias, como por ejemplo en el YBCO, este nivel de dopado óptimo se desplaza a concentraciones de huecos mayores[85]. Para explicar este hecho, se ha sugerido no tener en cuenta la concentración total de huecos sino, únicamente, aquellos que son móviles y que, formando pares de Cooper contribuyen a establecer el fluido superconductor[86,87]. Otros autores cuestionan incluso la forma de *semielipse* dentro de la región superconductora, sosteniendo que no existe un único nivel de dopado óptimo sino un intervalo[88]. Aun así, el nivel o intervalo de niveles de dopado óptimo de los sistemas estudiados no se aleja demasiado del valor $p \sim 0.16$, por lo que para confirmar la veracidad de la relación universal hay que estudiar nuevas familias de materiales que admitan mayores niveles de dopado. Además, mientras las regiones de bajo dopado y dopado óptimo han sido ampliamente estudiadas, la región de alto dopado ha sido menos explorada por ser percibida, paradójicamente, como más simple. Sin embargo, estudios recientes apuntan hacia el elevado interés de esta región[89–91].

En el propio $CuBa_2YCu_2O_{6+\delta}$ ($0 < \delta < 1$), la superestructura de orden 3 está asociada al orden catiónico en las posiciones A con una secuencia de apilamiento Ba-Y-Ba y la deficiencia aniónica se sitúa de forma que resultan dos entornos de coordinación distintos para el cobre (**Figura 15**). Como hemos mencionado anteriormente en el $CuBa_2YCu_2O_7$, dos de los cobres por celda unidad presentan un entorno de oxígenos que forman una pirámide de base cuadrada como consecuencia de la ausencia de oxígenos en los planos de Y^{3+}. De este modo, las bases de las pirámides enfrentadas conforman dos planos CuO_2, y podemos considerar al YBCO como un cuprato *bicapa*. El interés adicional de este compuesto radica en la capacidad del tercer Cu de modificar sus entornos de coordinación en función del contenido en oxígeno. Para un contenido en oxígeno correspondiente a $\delta = 0$ (**Figura 15a**), el Cu presenta una coordinación lineal y la celda una simetría tetragonal mientras que cuando el contenido en oxígeno corresponde a $\delta = 1$ (**Figura 15c**), el entorno de coordinación del Cu es plano-cuadrado, con una celda unidad de simetría ortorrómbica[92–95].

La inserción de oxígenos acompañada del cambio de coordinación del Cu en la reserva de carga da lugar a la formación de huecos electrónicos que eventualmente son

transferidos a los planos CuO_2 donde se establece valencia mixta Cu^{2+}/Cu^{3+}, y ello permite la aparición de la superconductividad, como hemos comentado anteriormente. Cabe destacar que la modificación del contenido en oxígeno, y por tanto la modificación de las propiedades superconductoras y la T_C, no se produce de forma abrupta sino que tiene lugar gradualmente, pudiéndose estabilizar fases no estequiométricas intermedias[96–98] así como otras fases estequiométricas correspondientes a un contenido en oxígeno $\delta = 0.5$ (composición real $Y_2Ba_4Cu_6O_{13}$), cuya estructura consiste en la eliminación ordenada de todos los oxígenos de una de cada dos celdas en el plano basal doblando el eje a de la estructura (**Figura 14b**)[99,100].

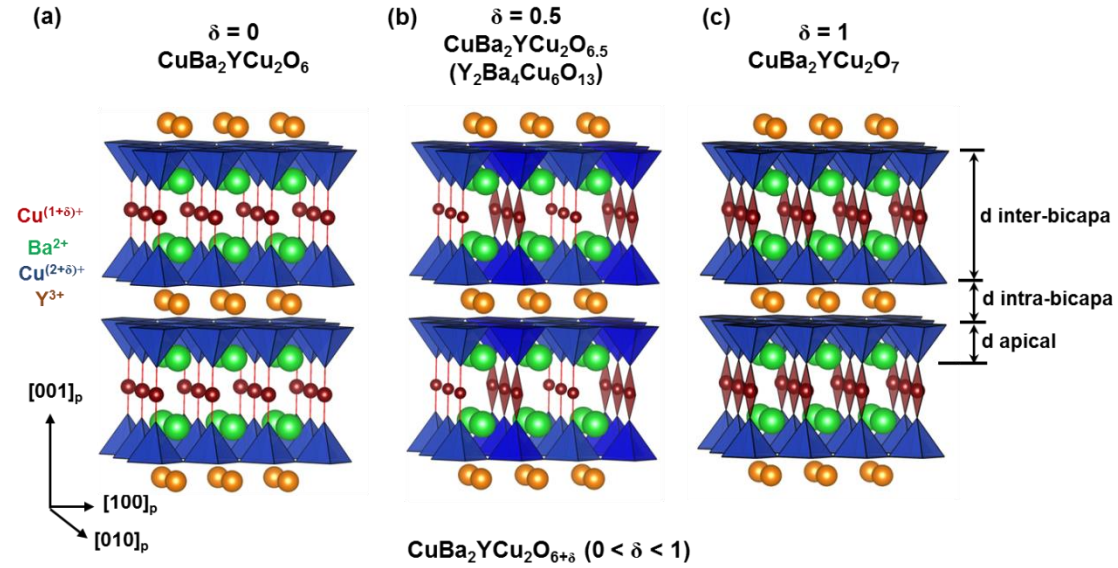

Figura 15. Representación de la estructura cristalina de compuestos $CuBa_2YCu_2O_{6+\delta}$ ($0 < \delta < 1$) con tres contenidos en oxígenos diferentes: (a) 0, (b) 0.5 y (c) 1. Se indican con flechas las distancias apical, intra- e inter-bicapa.

Merece la pena señalar que la incorporación de huecos con la oxidación lleva asociada una interesante evolución de la estructura cristalina, con la modificación de tres distancias características: la distancia apical y las distancias inter- e intra-bicapa indicadas en la **Figura 15**. Así, tiene lugar un acortamiento de la distancia apical, es decir, de la distancia entre el cobre situado en los planos CuO_2 y el oxígeno apical, lo cual acompaña la transferencia de carga desde el bloque de reserva de carga a los planos CuO_2[101], así como la coherencia en la conductividad a lo largo del eje de apilamiento[102], aumentando la T_C. Merece la pena destacar que este acortamiento de la distancia apical se observa dentro de una misma familia de cupratos. Sin embargo, la tendencia opuesta se observa entre diferentes familias: una mayor distancia apical está correlacionada con

una T_C más alta[103]. Las distancias apicales en los cupratos superconductores de más alta T_C conocidas son d = 2.30 Å para el YBCO, 2.43 Å para el Bi2212, 2.70 Å para el Tl2212 y 2.80 Å para el Hg1212, que aumentan de igual forma que aumenta la T_C máxima.

A su vez, el acortamiento de la distancia apical en una misma familia está relacionado con otro aspecto estructural clave como es el espaciado relativo inter- e intra-bicapa CuO_2. Con la oxidación se produce un aumento de la denominada como distancia intra-bicapa a expensas del acortamiento de la denominada como distancia inter-bicapa, lo que favorece la transferencia de fluido superconductor por efecto túnel entre planos superconductores acoplados a lo largo del eje de apilamiento lo que refleja un acoplamiento Josephson[104–106]. Cabe señalar, a este respecto, que la modificación de estas tres distancias ha sido observada y destacada en los experimentos de *bombeo y prueba* en el YBCO a través de pulsos de radiación electromagnética en la región de THz del orden de femtosegundos, en los que se han registrado, indicios claros de superconductividad incluso por encima de la temperatura ambiente[107,108].

La imposibilidad de conseguir, hasta ahora, contenidos superiores a $\delta = 1$ impide acceder a niveles de dopado elevados para el YBCO. Sin embargo, la sustitución parcial o total del Cu de la reserva de carga en este compuesto por otros metales de transición con estados de oxidación e índices de coordinación mayores que el Cu, puede dar lugar a nuevos sistemas que admitan niveles de dopado más elevados[109]. De hecho, la estructura laminar del YBCO permite que la sustitución tenga lugar preferentemente en los bloques de reserva de carga, de tal manera que en los bloques CuO_2 superconductores sólo modifique, en principio, su nivel de dopado y sus distancias. De esta manera, se establece un orden catiónico laminar no sólo en las posiciones A sino también en las posiciones *B*. Así pues, para acceder a regiones de mayores niveles de dopado hemos explorado, en esta Tesis Doctoral, nuevos sistemas $Mo_xCu_{1-x}Sr_2RECu_2O_y$ (RE = Yb, Tm, Gd, Nd, and Pr) con estructuras laminares derivadas del YBCO en los que hemos llevado a cabo la sustitución parcial del Cu de los bloques de reserva de carga por Mo, que presenta elevados estados de oxidación formales relativamente accesibles, lo que ha permitido alcanzar un mayor contenido en oxígeno en el bloque reserva de carga y, por ende, un mayor dopado en el bloque superconductor.

3.2. Influencia del orden estructural en las propiedades eléctricas y electroquímicas.

Al igual que en el caso del cobre en el YBCO, la gran variedad de poliedros de coordinación que pueden adoptar el Mn, el Fe y el Co, hacen que estos elementos sean idóneos para promover el acoplamiento entre el orden catiónico y las vacantes aniónicas. La sustitución total del Cu de los planos superconductores en sistemas derivados de YBCO, suprime completamente las propiedades superconductoras, pero aparecen otras propiedades electrónicas también de gran importancia. La combinación de orden catiónico y vacantes aniónicas resulta clave a la hora de originar otro tipo de propiedad eléctrica en óxidos tipo perovskita, la *conducción mixta* (iónica y electrónica). En este contexto, la familia de óxidos $TRBaB_2O_{5+\delta}$ (TR = tierra rara, B = Mn, Fe, Co) es uno de los ejemplos característicos, donde la diferencia de tamaños entre TR^{3+} y Ba^{2+} comporta la formación del orden laminar entre ellos dando lugar a una superestructura de orden 2 de la estructura perovskita[110–112]. En estos compuestos, y de forma similar al YBCO, la deficiencia aniónica se coloca principalmente en los planos TRO_x (y, en el YBCO, en los planos YO_x), cuyo índice de coordinación pasa de 12 a 8. En el caso de fases con contenidos de oxígeno correspondientes a $\delta = 0$, se forma una fase estequiométrica cuya estructura consiste en pirámides de base cuadrada conectadas por sus vértices apicales en las láminas de Ba como se muestra en la **Figura 16a**. El hecho de que estos compuestos favorezcan un orden de las vacantes aniónicas que difiere de aquellos compuestos con un único catión en A ilustra el marcado acoplamiento entre el orden laminar en la posición A y de poliedros en B. Al contrario de los óxidos $Ca_2Mn_2O_5$ y $Sr_2Mn_2O_5$ comentados anteriormente, que también contienen pirámides de base cuadrada en su estructura, los compuestos $TRBaB_2O_{5+\delta}$ distribuyen su deficiencia aniónica de forma bidimensional en las capas de TR (**Figura 16b**). De hecho, este aspecto resulta clave desde el punto de vista de las propiedades eléctricas y electroquímicas de los compuestos de los sistemas $TRBaB_2O_{5+\delta}$[113–116].

Cuando estos óxidos se sintetizan al aire incorporan, generalmente, oxígeno originando cierta no-estequiometría ($\delta \neq 0$) dentro de los planos $(TRO)_x$ (**Figura 16c**). Estos planos con presencia de vacantes aniónicas en estos compuestos con orden laminar de TR y Ba, van a permitir una muy elevada movilidad aniónica en comparación con la movilidad tridimensional que tiene lugar en óxidos con similar composición pero con cationes y

vacantes desordenadas, como se predijo en las fases $GdBaB_2O_{5+\delta}$ (M = Mn y Co)[6,117]. Posteriores estudios en dinámica molecular del compuesto $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ refuerzan esta idea al sugerir que la difusión de oxígeno se localiza únicamente en los planos $(GdO)_x$ disminuyendo su magnitud cuando los átomos de Gd y Ba se desordenan, lo que obliga a los átomos de oxígeno a difundir de manera estadística a lo largo de toda la estructura[118]. Estudios experimentales adicionales en $PrBaB_2O_{5+\delta}$ confirman que la difusión de oxígeno se produce de manera anisotrópica, resultando en una muy elevada conductividad aniónica dentro de los planos $(PrO)_x$[119].

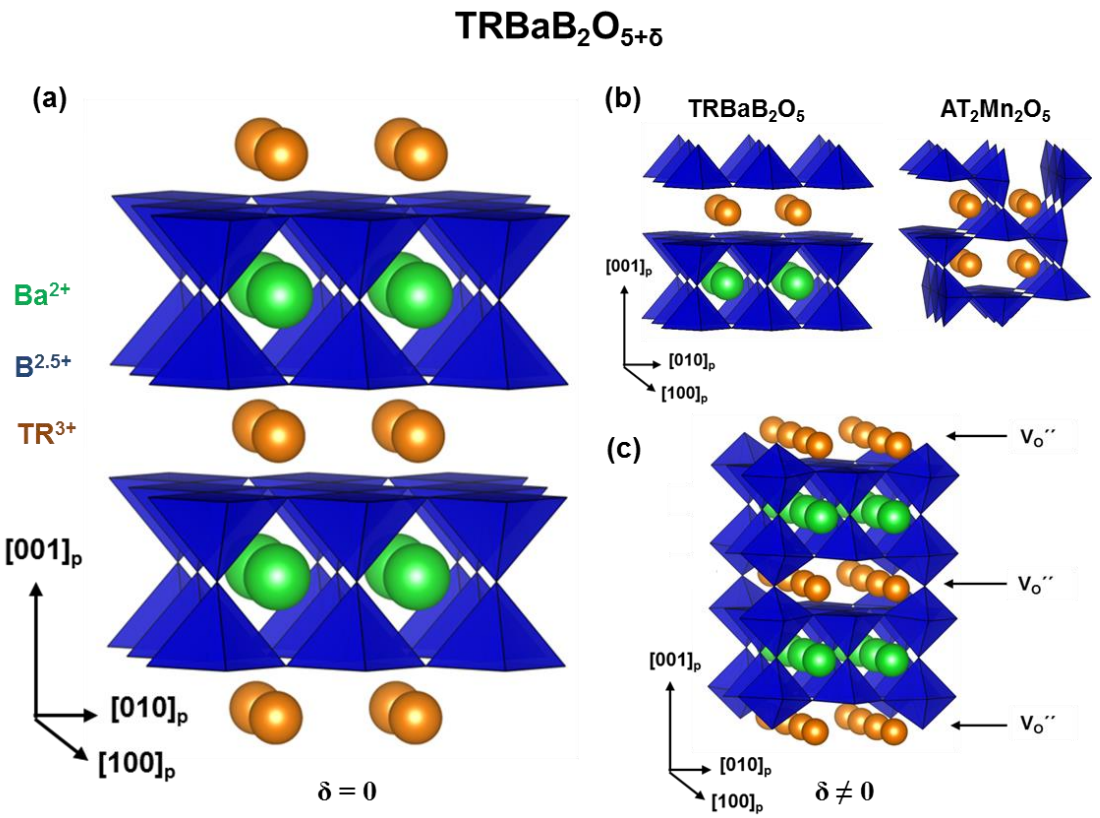

Figura 16. Representación de la estructura cristalina de la familia de compuestos $TRBaB_2O_{5+\delta}$ (TR = tierra rara, B = Mn, Fe, Co) con estructura laminar asociada al orden entre TR (naranja) y Ba (verde). (a) Estructura cristalina del compuesto $TRBaB_2O_5$ con los planos de TR totalmente deficientes en oxígeno ($\delta = 0$). (b) Comparación de las estructuras de $TRBaB_2O_5$ y $AT_2Mn_2O_5$ (AT = Ca o Sr) con diferente distribución de las pirámides de base cuadrada en la estructura (izquierda $TRBaB_2O_{5+\delta}$; derecha $AT_2Mn_2O_5$). (c) Estructura de compuestos no estequiométricos $TRBaB_2O_{5+\delta}$ ($\delta \neq 0$). Las flechas indican la localización de las vacantes aniónicas ($V_O{}''$) en los planos $(TRO)_x$ de la estructura.

La elevada conductividad iónica asociada al orden laminar, en combinación con la conductividad electrónica asociada a la valencia mixta del catión *B*, confiere a este tipo de óxidos una excelente *conducción mixta*, propiedad de gran relevancia para su

utilización como cátodos en pilas de combustible de óxido sólido (SOFC: Solid Oxide Fuel Cell). Una de las limitaciones tradicionales de este tipo de dispositivos es la elevada resistencia de polarización catódica asociada, principalmente, a la reacción de reducción del oxígeno (ORR: Oxygen Reduction Reaction)[120–123]. La resistencia de polarización involucra todos los procesos que se producen en los electrodos entre los que destacan la adsorción de oxígeno a la superficie del cátodo la posterior reducción del oxígeno a aniones óxido, y el transporte de los aniones desde el cátodo al electrolito[124]. Estos procesos están limitados a zonas específicas donde puedan confluir las tres especies que están involucradas, oxígeno, electrones y aniones óxido que son transportados a través del electrolito (**Figura 17a)**. Estas zonas, denominadas puntos triple, si el material catódico es exclusivamente un conductor electrónico, se restringen a la unión entre el aire, el electrolito y el cátodo, es decir, a la interfase electrodo/electrolito. Sin embargo, si el material catódico es un conductor mixto (iónico y electrónico), se amplía el número de sitios activos (puntos triple), puesto que los aniones óxido se pueden generar en toda la superficie del cátodo y ser transportados hasta el electrolito [125] como se ilustra en la **Figura 17b**.

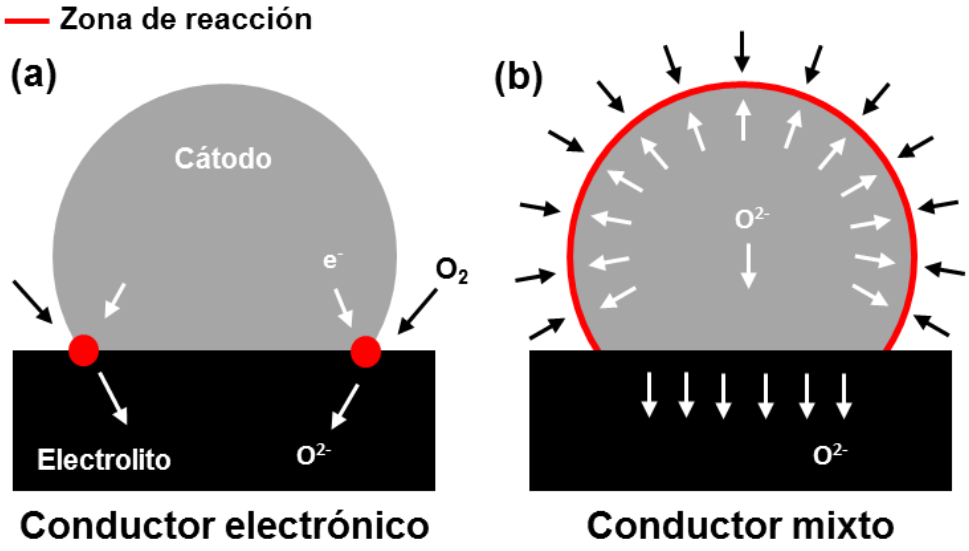

Figura 17. Esquema de las zonas activas de reducción de oxígeno y transporte de aniones óxido (representadas en rojo) en cátodos con (a) conducción electrónica o con (b) conductividad mixta (electrónica e iónica).

Por tanto, las limitaciones del proceso catódico en materiales con conducción mixta se restringen a la difusión de oxígeno dentro del cátodo y a la actividad catalítica frente a la reducción de O_2. La ya mencionada elevada conductividad iónica dentro de los planos

$(TRO)_x$ en la estructura laminar de los compuestos $TRBaB_2O_{5+\delta}$ disminuye la primera de las limitaciones. Entre estos compuestos, los óxidos tipo perovskita laminar basados en Co y de fórmula general $TRBaCo_2O_{5+\delta}$ han mostrado un comportamiento electroquímico excelente debido no sólo a su elevada conductividad iónica sino también a su alta actividad electrocatalítica frente a la reducción de oxígeno[116,126–128]. No obstante, presentan ciertas limitaciones como son sus altos coeficientes de expansión térmica (TEC: Thermal Expansion Coefficient) y su elevada reactividad con ciertos electrolitos. Esto ha llevado a la búsqueda de nuevos óxidos con estructura perovskita laminar a través de la sustitución parcial o total del Co por otros elementos de transición como Mn y Fe. En particular, la sustitución de Co por Fe, es una estrategia eficaz, aunque el intervalo de sustitución está limitado[129]. Sin embargo, la sustitución de la TR y Ba por Ca aumenta el límite de sustitución de Co por Fe, además de estabilizar mayor deficiencia aniónica, lo que puede originar interesantes modificaciones en la estructura cristalina con consecuencias importantes en las propiedades conductoras de sus compuestos. Con todo esto, surge la necesidad de buscar nuevos óxidos tipo perovskita con estructura laminar y deficiencia en la subred aniónica que permitan situar las vacantes aniónicas en determinados planos de la estructura incrementando la conductividad iónica. En esta Tesis Doctoral, hemos estudiado óxidos del sistema $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ que forman estructuras laminares complejas derivadas del tipo perovskita con distintos modelos de orden catiónico y distribuciones de las vacantes aniónicas que originan diferentes poliedros de coordinación en torno a los cationes B. Se ha estudiado, además, el efecto de la composición en la estructura cristalina y las propiedades eléctricas y electroquímicas de estos óxidos.

3.3. Influencia del orden estructural en las propiedades magnéticas y magnetoeléctricas.

El orden laminar en óxidos tipo perovskita conteniendo Mn, Fe o Co, no sólo se restringe a secuencias de orden 2 como en el caso de los óxidos $TRBaB_2O_{5+\delta}$, sino que, al igual que en el caso del cobre, es posible formar estructuras con secuencias de mayor orden que pueden ofrecer un marco idóneo para el estudio de las propiedades magnéticas e incluso para la búsqueda de nuevas clases de materiales multiferroicos magnetoeléctricos. En concreto, el hierro en estado de oxidación 3+ permite estabilizar óxidos sin vacantes aniónicas, es decir, óxidos estequiométricos con estructuras

laminares derivadas de la perovskita. En estas estructuras con orden laminar de los cationes en posiciones *A*, la naturaleza antiferromagnética de las interacciones del Fe^{3+} junto con su capacidad para combinar diferentes entornos de coordinación puede tener, como veremos, importantes implicaciones en sus propiedades magnéticas y magnetoeléctricas. Por ejemplo, un compuesto análogo en su estructura al $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ se obtiene al sustituir Cu por Fe, el $YBa_2Fe_3O_8$[130]. En él se mantiene la superestructura triple resultado de la combinación entre el orden de los cationes *A* y de los poliedros de coordinación en torno a *B*. En el $YBa_2Fe_3O_8$, los dos Fe situados más cerca de los planos de Y presentan un entorno de coordinación de pirámide de base cuadrada como el de Cu en el YBCO, pero el Fe entre las capas de Ba se encuentra en coordinación octaédrica debido a su mayor estado de oxidación en comparación con el del Cu (3+ en Fe frente a (2+x)+ en Cu). Curiosamente, la secuencia de apilamiento Y-Ba-Ba, si nos referimos a ella en términos generales como TR-AT-AT, también se manifiesta en el compuesto $LaCa_2Fe_3O_8$[131] (secuencia La-Ca-Ca) para dar una superestructura triple (**Figura 18**). No obstante, la secuencia de poliedros de coordinación alrededor del Fe^{3+} es completamente diferente. Mientras que en el $YBa_2Fe_3O_8$, la deficiencia aniónica se localiza en los planos de RE^{3+} resultando en las ya mencionadas geometrías piramidales alrededor de los cationes Fe^{3+} adyacentes a estos planos (**Figura 18a**), el $LaCa_2Fe_3O_8$ presenta la deficiencia aniónica en los planos de Fe^{3+} situados entre las láminas de Ca, lo que origina su coordinación tetraédrica (**Figura 18b**). El orden catiónico entre La y Ca estabiliza, así, el miembro n = 3 con secuencia de poliedros Octaedro-Tetraedro-Octaedro (O-T-O) de la serie homóloga $A_nB_nO_{3n-1}$.

En estos óxidos, el Fe^{3+} (d^5 en alto espín) favorece fuertes interacciones de superintercambio[132,133] que resultan en un orden magnético, el cual, normalmente, se extiende por encima de la temperatura ambiente[134]. El mecanismo de superintercambio que tiene lugar entre cationes Fe^{3+} a través de iones O^{2-} sugiere que en estas fases se favorezca el alineamiento antiferromagnético de los momentos magnéticos[62,66]. Esquemáticamente, un catión Fe^{3+}con una configuración de espín hacia arriba (↑) interactúa con un electrón con espín hacia abajo (↓) del orbital 2p del oxígeno, obligando al otro electrón del orbital 2p a asumir una configuración de espín (↑) que fuerce la configuración de espín (↓) del otro catión Fe^{3+} (**Figura 19**). El alineamiento de los espines está acompañado de la localización intra-atómica de los electrones, lo

cual se traduce en compuestos con un carácter aislante o "bastante" semiconductor desde el punto de vista eléctrico.

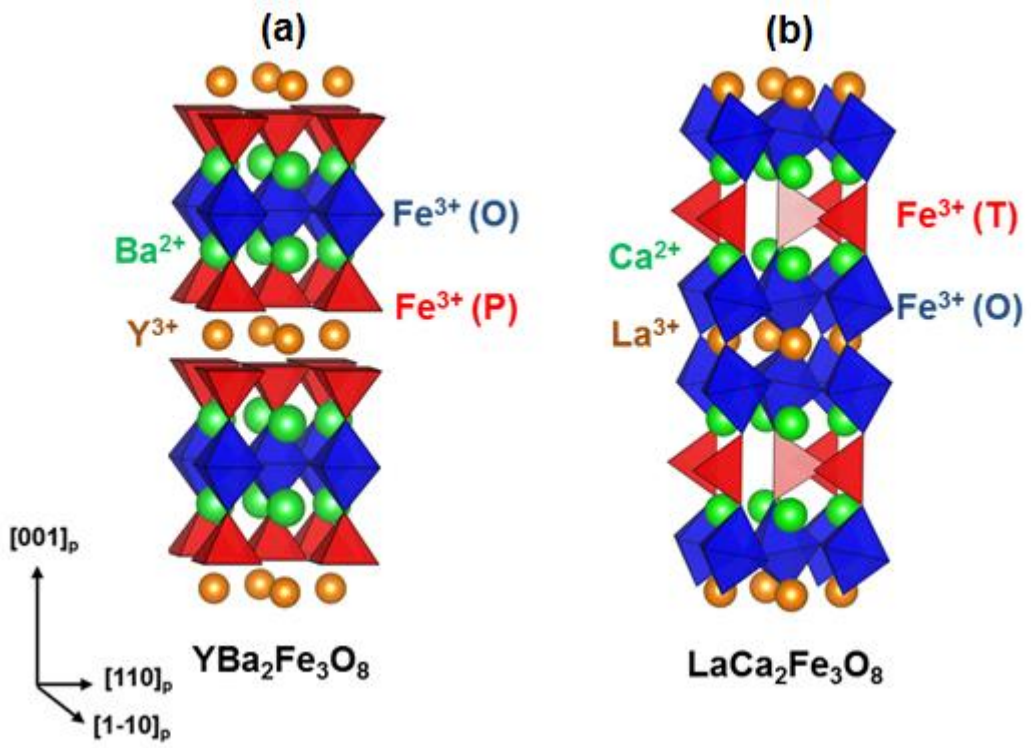

Figura 18. Representación de las estructuras cristalinas de los compuestos (a) $YBa_2Fe_3O_8$ y (b) $LaCa_2Fe_3O_8$.

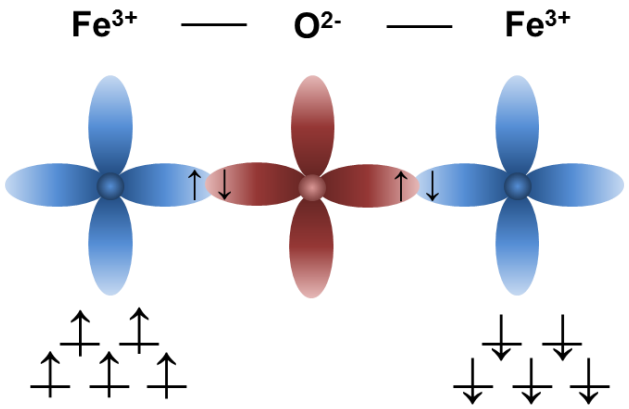

Figura 19. Esquema de las interacciones de superintercambio entre dos cationes Fe^{3+} a través de los orbitales 2p del anión O^{2-} asumiendo un entorno octaédrico de oxígenos. Las flechas indican la dirección de los espines. Téngase en cuenta que en el esquema únicamente se está representando el solapamiento entre los orbitales e_g del Fe^{3+} y los orbitales p_σ del oxígeno que da como resultado la interacción de superintercambio σ de mayor fortaleza. Además, existe una interacción π más débil, que no se muestra en la figura, como consecuencia del solapamiento entre los orbitales t_{2g} del Fe^{3+} y los orbitales p_π del oxígeno que también está involucrada en la interacción de superintercambio.

Mientras que en las ortoferritas de fórmula general $TRFeO_3$ (TR = La-Lu), la inclinación de los octaedros da lugar a un ferromagnetismo débil[135,136] como consecuencia de las interacciones de Dzyaloshinskii-Moriya[137,138], el acoplamiento laminar entre el orden catiónico y de poliedros fuerza, en la mayoría de los casos, el alineamiento de los espines a lo largo de determinadas direcciones, reflejando así el marcado carácter bidimensional de este tipo de estructuras. Estos espines, a través de un mecanismo de superintercambio, alternan la polaridad del momento en las tres direcciones dando lugar a un acoplamiento antiferromagnético tipo G entre los diferentes tipos de acoplamiento antiferromagnético que existen (**Figura 20**)[139].

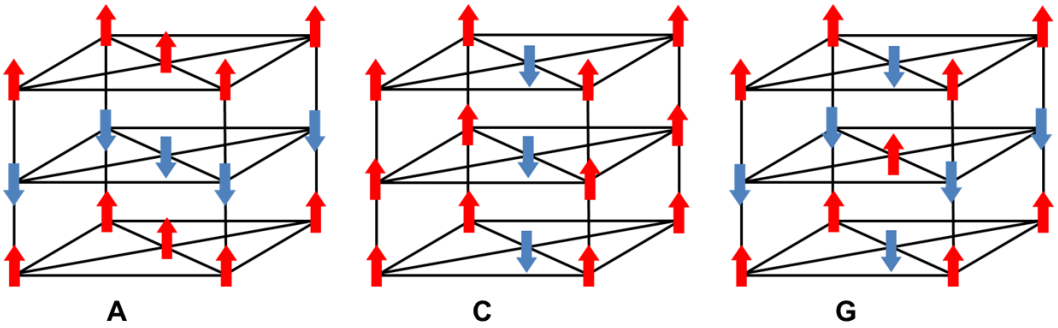

Figura 20. Esquema de los distintos tipos de acoplamientos antiferromagnéticos con los espines orientados a lo largo de la dirección c.

Los compuestos $YBa_2Fe_3O_8$ y $LaCa_2Fe_3O_8$ son dos ejemplos donde se visualiza la relación entre el orden laminar y el magnetismo. Sus estructuras magnéticas consisten en espines acoplados antiferromagnéticamente en las tres direcciones y, lo más importante, orientados todos ellos en la dirección perpendicular al eje de apilamiento resultado del orden laminar (**Figura 21**). En ambos casos, la temperatura de orden antiferromagnético o de Néel, T_N, se sitúa por encima de la temperatura ambiente. No obstante, ambos compuestos presentan diferentes valores de T_N (660 K en el compuesto $YBa_2Fe_3O_8$ y 735 K en el $LaCa_2Fe_3O_8$), lo que sugiere que las interacciones de superintercambio están determinadas por los entornos de coordinación de los cationes de Fe.

Por otro lado, debido al diferente grado de covalencia de los enlaces Fe^{3+}-O en distintos entornos de coordinación, se esperaría un momento magnético diferente para los Fe en distintas geometrías. Generalmente, y en el caso de los compuestos $YBa_2Fe_3O_8$ y $LaCa_2Fe_3O_8$, en la determinación de las estructuras magnéticas a partir de datos de difracción de neutrones se deduce el mismo momento magnético para todos los Fe

independientemente de su coordinación; hecho que contrasta con los distintos valores de campo hiperfino obtenidos a través de la espectroscopia Mössbauer para el compuesto $LaCa_2Fe_3O_8$[140]. Parece claro, pues, que distintos entornos de coordinación del Fe^{3+} resultan en valores diferentes de los momentos magnéticos.

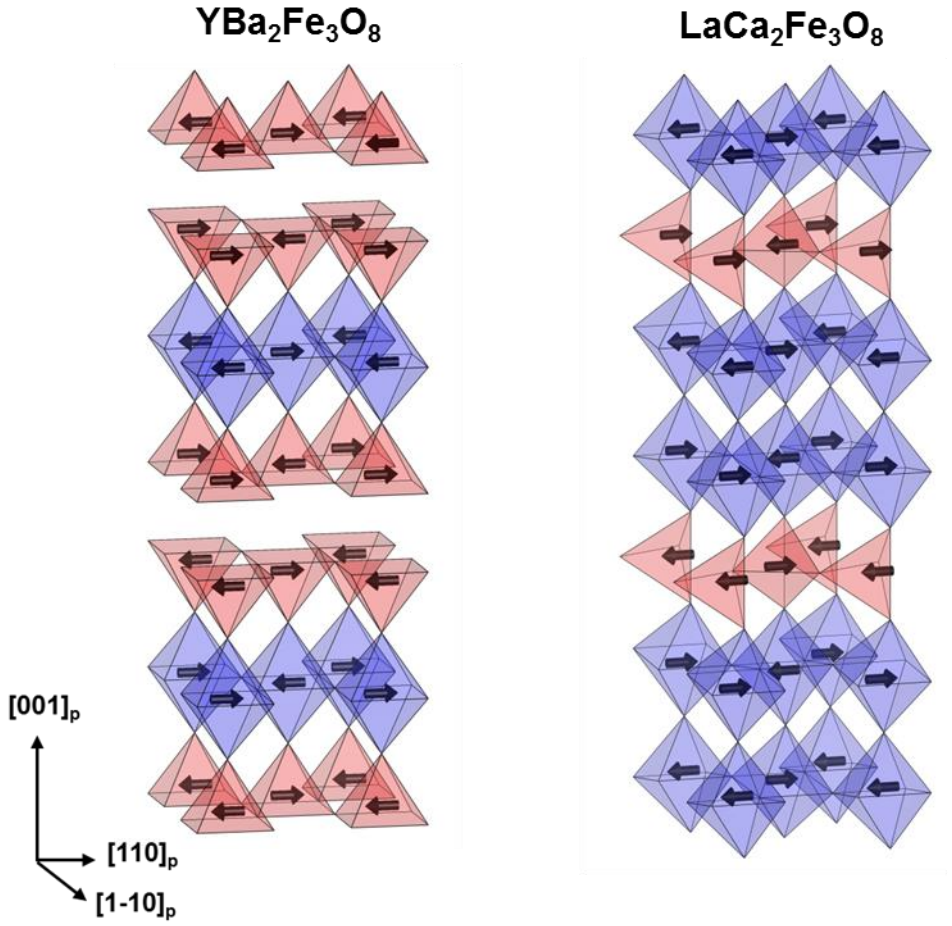

Figura 21. Representación de las estructuras magnéticas de los compuestos $YBa_2Fe_3O_8$ y $LaCa_2Fe_3O_8$.

Por otro lado, el orden laminar de los poliedros de coordinación del Fe^{3+}, mediado por el orden catiónico, puede producir el desplazamiento cooperativo de parte o todos los átomos de Fe en una misma dirección, lo que eliminaría la simetría de inversión y generaría una estructura polar. La combinación de la estructura polar con las propiedades antiferromagnéticas asociadas al Fe^{3+} conferiría a estos materiales propiedades multiferroicas magnetoeléctricas, es decir coexistencia de orden magnético con ferroelectricidad.

En la presente Tesis Doctoral se han estudiado nuevos óxidos tipo perovskita basados en Fe de los sistemas $TR_{0.8-x}Ba_{0.8}Ca_{0.4+x}Fe_2O_{5+\delta}$ (TR = Gd, Tb), que combinan el orden

catiónico laminar en posiciones A con varios tipos de entornos de coordinación en torno al Fe. Se ha estudiado, así mismo, la influencia de la estructura cristalina en las propiedades magnéticas y eléctricas de estos sólidos.

4. OBJETIVOS

Considerando los antecedentes e interés de todo lo expuesto hasta el momento, el *objetivo general* de esta Tesis Doctoral consiste en estudiar *el efecto del orden laminar de ambas subredes, tanto catiónica como aniónica, sobre las propiedades físicas de nuevos óxidos con estructuras derivadas de la perovskita*. En concreto, queremos evaluar la influencia del orden sobre las propiedades eléctricas y magnéticas de estos sólidos.

Como *primer objetivo específico*, nos planteamos estudiar la relación entre la composición, la estructura cristalina y las propiedades superconductoras de los óxidos del sistema $\mathbf{Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TRCu_2O_{7+\delta}}$ **(TR = Pr, Nd, Gd, Tm e Yb)** con estructura derivada del $CuBa_2YCu_2O_{6+\delta}$. Son de esperar, en ellos, altos niveles de dopado gracias a la sustitución parcial de Cu por Mo. La variación en el grado de oxidación del Mo y, Cu y la modificación de la composición catiónica a través de la sustitución de diferentes tierras raras nos va a permitir explorar la región de alto dopado en el diagrama de fases de los *cupratos superconductores*, zona muy poco estudiada hasta la fecha.

El *segundo objetivo específico* de este trabajo consiste en estudiar la relación entre la composición y los efectos de orden en la estructura cristalina y en las propiedades eléctricas y electroquímicas de los óxidos del sistema $\mathbf{Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}}$. La sustitución de Gd por Ca aumenta la concentración de vacantes aniónicas. La inserción de Ca, de menor tamaño, y, por ello, con su gran tendencia a entornos no cubo-octaédricos en la posición *A* puede favorecer, además, modificaciones en la estructura laminar de estos óxidos que permitan, a su vez, variaciones en la distribución de dichas vacantes que modifiquen las propiedades.

Por último, como *tercer objetivo específico*, queremos estudiar la relación entre la composición y los efectos de orden en la estructura cristalina en las propiedades magnéticas y, eventualmente, magnetoeléctricas de los óxidos del sistema $\mathbf{Gd_{0.8-x}Ba_{0.8}Ca_{0.4+x}Fe_2O_{5+\delta}}$. Diferencias en el orden laminar de los cationes Gd, Ba y Ca originan diferentes poliedros de coordinación del Fe. Evaluaremos la influencia que

tiene la combinación de los diferentes poliedros de coordinación del Fe en la fortaleza de las interacciones de superintercambio entre cationes Fe^{3+} y, consecuentemente, en la T_N del material. Por otro lado, una adecuada distribución de los poliedros de coordinación dentro de estos óxidos puede abrir nuevas vías para generar estructuras polares, con el fin último de establecer una nueva clase de materiales multiferroicos magnetoeléctricos.

5. REFERENCIAS

1. King, G. & Woodward, P. M. Cation ordering in perovskites. *J. Mater. Chem.* **20,** 5785–5796 (2010).

2. Rautama, E.-L. *et al.* Cationic Ordering and Microstructural Effects in the Ferromagnetic Perovskite $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_3$: Impact upon Magnetotransport Properties. *Chem. Mater.* **20,** 2742–2750 (2008).

3. Nakajima, T., Kageyama, H., Yoshizawa, H. & Ueda, Y. Structures and Electromagnetic Properties of New Metal-Ordered Manganites: RBaMn$_2$O$_6$ (R =Y and Rare-Earth Elements). *J. Phys. Soc. Japan* **71,** 2843–2846 (2002).

4. Goto, M., Saito, T. & Shimakawa, Y. Unusual Ferromagnetic Metal: A-Site-Layer-Ordered Double Perovskite $YBaCo_2O_6$ with Unusually High Valence Co $^{3.5+}$. *Chem. Mater.* **30,** 8702–8706 (2018).

5. Marezio, M. Oxygen stoichiometry in high-Tc superconductors. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **47,** 640–654 (1991).

6. Taskin, A. A., Lavrov, A. N. & Ando, Y. Achieving fast oxygen diffusion in perovskites by cation ordering. *Appl. Phys. Lett.* **86,** 091910 (2005).

7. Young, J. *et al.* Polar Oxides without Inversion Symmetry through Vacancy and Chemical Order. *J. Am. Chem. Soc.* **139,** 2833–2841 (2017).

8. Kay, H. F. & Bailey, P. C. Structure and properties of $CaTiO_3$. *Acta Crystallogr.* **10,** 219–226 (1957).

9. Roth, R. S. Classification of perovskite and other ABO_3-type compounds. *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934).* **58,** 75 (1957).

10. Mitchell, R. H. *Perovskites : modern and ancient*. (Almaz Press, 2002).

11. Goldschmidt, VM. Shrifter Norske Videnslcaps-Akad.Oslo, *I: Man-Nature*. **2**, 8 (1926)

12. Glazer, A. M. The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **28,** 3384–3392 (1972).

13. Megaw, H. D. & Darlington, C. N. W. Geometrical and structural relations in the rhombohedral perovskites. *Acta Crystallogr. Sect. A* **31,** 161–173 (1975).

14. O'Keeffe, M. & Hyde, B. G. Some structures topologically related to cubic perovskite ($E2_1$), ReO_3 ($D0_9$) and Cu_3 Au ($L1_2$). *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **33,** 3802–3813 (1977).

15. Woodward, P. M. Octahedral Tilting in Perovskites. II. Structure Stabilizing Forces. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **53,** 44–66 (1997).

16. Cox, D. E. & Sleight, A. W. Crystal structure of $Ba_2Bi^{3+}Bi^{5+}O_6$. *Solid State Commun.* **19,** 969–973 (1976).

17. Harrison, W. A. Valence-skipping compounds as positive-U electronic systems. *Phys. Rev. B* **74,** 245128 (2006).

18. Schlom, D. G., Chen, L.-Q., Pan, X., Schmehl, A. & Zurbuchen, M. A. A Thin Film Approach to Engineering Functionality into Oxides. *J. Am. Ceram. Soc.* **91,** 2429–2454 (2008).

19. Brynestad, J., Yakel, H. L. & Smith, G. P. Temperature Dependence of the Absorption Spectrum of Nickel(II)-Doped $KMgCl_3$ and the Crystal Structure of $KMgCl_3$. *J. Chem. Phys.* **45,** 4652–4664 (1966).

20. Knochenmuss, R., Reber, C., Rajasekharan, M. V. & Güdel, H. U. Broadband near-infrared luminescence of Cr^{+3} in the elpasolite lattices $Cs_2NaInCl_6$, Cs_2NaYCl_6, and Cs_2NaYBr_6. *J. Chem. Phys.* **85,** 4280–4289 (1986).

21. Fuertes, A. Chemistry and applications of oxynitride perovskites. *J. Mater. Chem.* **22,** 3293 (2012).

22. Messer, C. E., Eastman, J. C., Mers, R. G. & Maeland, A. J. Ternary Perovskite

Phases in Systems of Lithium Hydride with Barium, Strontium, and Calcium Hydrides. *Inorg. Chem.* **3,** 776–778 (1964).

23. Schouwink, P. *et al.* Structure and properties of complex hydride perovskite materials. *Nat. Commun.* **5,** 5706 (2014).

24. Clearfield, A. The synthesis and crystal structures of some alkaline earth titanium and zirconium sulfides. *Acta Crystallogr.* **16,** 135–142 (1963).

25. Tsujimoto, Y. *et al.* Infinite-layer iron oxide with a square-planar coordination. *Nature* **450,** 1062–1065 (2007).

26. Tassel, C. *et al.* $CaFeO_2$: A New Type of Layered Structure with Iron in a Distorted Square Planar Coordination. *J. Am. Chem. Soc.* **131,** 221–229 (2009).

27. Hona, R. K., Huq, A., Mulmi, S. & Ramezanipour, F. Transformation of Structure, Electrical Conductivity, and Magnetism in $AA'Fe_2O_{6-\delta}$, A = Sr, Ca and A′ = Sr. *Inorg. Chem.* **56(16),** 9716-9724 (2017).

28. Abakumov, A. M. *et al.* Ordering of tetrahedral chains in the Sr_2MnGaO_5 brownmillerite. *J. Solid State Chem.* **174,** 319-328 (2003).

29. Wright, A. J., Palmer, H. M., Anderson, P. A. & Greaves, C. Structures and magnetic ordering in the brownmillerite phases, Sr_2MnGaO_5 and Ca_2MnAlO_5. *J. Mater. Chem.* **12,** 978–982 (2002).

30. Abakumov, A. M. *et al.* Compositionally induced phase transition in the $Ca_2MnGa_{1-x}Al_xO_5$ solid solutions: Ordering of tetrahedral chains in brownmillerite structure. *Solid State Sci.* **7,** 801–811 (2005).

31. Casey, P. S., Barker, D. & Hayward, M. A. Charge and structural ordering in the brownmillerite phases: $La_{1-x}Sr_xMnO_{2.5}$ (0.2. *J. Solid State Chem.* **179,** 1375–1382 (2006).

32. Takeda, T. *et al.* Magnetic Structure of $Ca_2Fe_2O_5$. *J. Phys. Soc. Japan* **24,** 446–452 (1968).

33. Berggren, J. *et al.* Refinement of the Crystal Structure of Dicalcium Ferrite, $Ca_2Fe_2O_5$. *Acta Chem. Scand.* **25,** 3616–3624 (1971).

34. Grant, R. W., Geller, S., Wiedersich, H., Gonser, U. & Fullmer, L. D. Spin Orientation and Magnetic Properties of Ca_2FeAlO_5. *J. Appl. Phys.* **39,** 1122–1123 (1968).

35. Bertaut, E. F., Blum, P. & Sagnières, A. Structure du ferrite bicalcique et de la brownmillerite. *Acta Crystallogr.* **12,** 149-159 (1959).

36. Colville, A. A., Geller, S. & IUCr. The crystal structure of brownmillerite, Ca_2FeAlO_5. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **27,** 2311–2315 (1971).

37. Arpe, R., Müller-Buschbaum, H. & Schenck, R. V. Über Erdalkalimetalloxogallate. VI. Zur Kenntnis von Ca_2FeGaO_5, ein Beitrag zur Kristallchemie von $M_2^{2+}Me_2^{3+}O_5$-Verbindungen. *Zeitschrift* für *Anorg. und Allg. Chemie* **410,** 97–103 (1974).

38. Rao, C. N. R. *et al.* Novel metal oxides prepared by ingenious synthetic routes. *J. Mater. Res.* **1,** 280–294 (1986).

39. Greaves, C., Jacobson, A. J., Tofield, B. C. & Fender, B. E. F. A powder neutron diffraction investigation of the nuclear and magnetic structure of $Sr_2Fe_2O_5$. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **31,** 641–646 (1975).

40. Harder, M. & Müller-Buschbaum, H. Darstellung und Untersuchung von $Sr_2Fe_2O_5$-Einkristallen Ein Beitrag zur Kristallchemie von $M_2Fe_2O_5$-Verbindungen. *Zeitschrift* für *Anorg. und Allg. Chemie* **464,** 169–175 (1980).

41. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states - I—Orbital degeneracy. *Proc. R. Soc. London. Ser. A - Math. Phys. Sci.* **161,** 220–235 (1937).

42. Caignaert, V., Nguyen, N., Hervieu, M. & Raveau, B. $Sr_2Mn_2O_5$, an oxygen-defect perovskite with Mn(III) in square pyramidal coordination. *Mater. Res. Bull.* **20,** 479–484 (1985).

43. Grenier, J.-C., Ghodbane, S., Demazeau, G., Pouchard, M. & Hagenmuller, P. Le cobaltite de strontium $Sr_2Co_2O_5$: Caracterisation et proprietes magnetiques. *Mater. Res. Bull.* **14,** 831–839 (1979).

44. Michel, C., Rakho, L. E., Hervieu, M., Pannetier, J. & Raveau, B. $BaLa_4Cu_5O_{13+\delta}$, an oxygen-deficient perovskite built up from corner-sharing CuO_6 octahedra and CuO_5 pyramids. *J. Solid State Chem.* **68,** 143–152 (1987).

45. Parras, M. *et al.* A reassessment of $Ba_2Fe_2O_5$. *Mater. Res. Bull.* **22,** 1413–1419 (1987).

46. Hodges, J. P. *et al.* Evolution of Oxygen-Vacancy Ordered Crystal Structures in the Perovskite Series $Sr_nFe_nO_{3n-1}$ (n=2, 4, 8, and ∞), and the Relationship to Electronic and Magnetic Properties. *J. Solid State Chem.* **151,** 190–209 (2000).

47. Ramesh, S., Manoharan, S. S. & Hegde, M. S. Synthesis and structure of oxygen-deficient La_2NiCoO_5 and $LaSrCo_2O_5$ phases. *J. Mater. Chem.* **5,** 1053 (1995).

48. Anderson, M. T. & Poeppelmeier, K. R. Lanthanum copper tin oxide (La_2CuSnO_6): a new perovskite-related compound with an unusual arrangement of B cations. *Chem. Mater.* **3,** 476–482 (1991).

49. Azuma, M., Kaimori, S., & Takano, M. High-Pressure Synthesis and Magnetic Properties of Layered Double Perovskites Ln_2CuMO_6 (Ln = La, Pr, Nd, and Sm; M = Sn and Zr). *Chem. Mater.* **10,** 3123-3130 (1998).

50. Pauling, L. The Principles determining the Structure of Complex Ionic Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **51,** 1010–1026 (1929).

51. Leinenweber, K. & Parise, J. High-Pressure Synthesis and Crystal Structure of $CaFeTi_2O_6$, a New Perovskite Structure Type. *J. Solid State Chem.* **114,** 277–281 (1995).

52. Kennedy, B. J., Howard, C. J., Kubota, Y. & Kato, K. Phase transition behaviour in the A-site deficient perovskite oxide $La_{1/3}NbO_3$. *J. Solid State Chem.* **177,** 4552–4556 (2004).

53. Salak, A. N., Vyshatko, N. P., Khalyavin, D. D., Prokhnenko, O. & Ferreira, V. M. Low-temperature structural and dielectric phenomena in $La_{1/3}NbO_3$ and La1/3TaO3: Comparative study. *Appl. Phys. Lett.* **93,** 162903 (2008).

54. Inaguma, Y. *et al.* High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate. *Solid State Commun.* **86,** 689–693 (1993).

55. García-Martín, S., Alario-Franco, M.A., Ehrenberg,H., Rodríguez-Carvajal, J., & Amador, U. Crystal Structure and Microstructure of Some $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ Oxides: An Example of the Complementary Use of Electron Diffraction and Microscopy and Synchrotron X-ray Diffraction To Study Complex Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **126,** 3587-3596 (2004).

56. Knapp, M. C. & Woodward, P. M. A-site cation ordering in $AA'BB'O_6$ perovskites. *J. Solid State Chem.* **179,** 1076–1085 (2006).

57. King, G., Thimmaiah, S., Dwivedi, A. & Woodward, P. M. Synthesis and Characterization of New $AA'BWO_6$ Perovskites Exhibiting Simultaneous Ordering of *A* -Site and *B* -Site Cations. *Chem. Mater.* **19,** 6451–6458 (2007).

58. García-Martín, S., Urones-Garrote, E., Knapp, M. C., King, G. & Woodward, P. M. Transmission Electron Microscopy Studies of $NaLaMgWO_6$: Spontaneous Formation of Compositionally Modulated Stripes. *J. Am. Chem. Soc.* **130,** 15028–15037 (2008).

59. Rossel, C. Perovskites: A Class of Materials with Multiple Functionalities and Applications. *Europhysics News* **49,** 10-14 (2018)

60. Rao, C. N. R. (Chintamani N. R. & Raveau, B.). *Transition metal oxides : structure, properties, and synthesis of ceramic oxides*. (Wiley-VCH, 1998).

61. Müller, K. A. & Kool, T. W. *Properties of Perovskites and Other Oxides*. *Properties of Perovskites and Other Oxides* (World Scientific, 2012).

62. Tilley, R.J.D. Perovskites: Structure–Property Relationships *MRS Bull.* **42,** 325 (2017).

63. Newnham, R. E. *Structure-Property Relations*. (Springer Berlin Heidelberg, 1975).

64. Maekawa, S., Tohyama, T., Barnes, S.E., Ishihara, S., Koshibae, W., Khaliullin, G. *Physics of Transition Metal Oxides* (Springer Series in Solid-State Sciences, 2004)

65. Cooper, S. L. (Stephen L. & Goodenough, J. B.) *Localized to itinerant electronic transition in perovskite oxides*. (New York, 2001).

66. Goodenough, J. B. Perspective on Engineering Transition-Metal Oxides. *Chem. Mater.* **26,** 820–829 (2014).

67. Imada, M., Fujimori, A. & Tokura, Y. Metal-insulator transitions. *Rev. Mod. Phys.* **70,** 1039–1263 (1998).

68. Denis Romero, F. & Shimakawa, Y. Charge transitions in perovskite oxides containing unusually high-valent Fe. *Chem. Commun.* **55,** 3690–3696 (2019).

69. Rao, C. N. R. & Raveau, B. *Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides*. (World Scientific, 1998).

70. Bednorz, J. G. & Müller, K. A. Possible highT c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Phys. B Condens. Matter* **64,** 189–193 (1986).

71. Wu, M. K. *et al.* Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Phys. Rev. Lett.* **58,** 908–910 (1987).

72. Alario Franco, M. A. & Vicent, J. L. *Superconductividad*. (Eudema, 1991).

73. Penrose, O. & Onsager, L. Bose-Einstein Condensation and Liquid Helium. *Phys. Rev.* **104,** 576–584 (1956).

74. Chu, C. W., Deng, L. Z. & Lv, B. Hole-doped cuprate high temperature superconductors. *Phys. C Supercond. its Appl.* **514,** 290–313 (2015).

75. Electron correlations in narrow energy bands. *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **276,** 238–257 (1963).

76. Imada, M., Fujimori, A. & Tokura, Y. Metal-insulator transitions. *Rev. Mod. Phys.* **70,** 1039–1263 (1998).

77. Mott, N. F. The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals. *Proc. Phys. Soc. Sect. A* **62,** 416–422 (1949).

78. Takagi, H., Uchida, S. & Tokura, Y. Superconductivity produced by electron doping in CuO_2-layered compounds. *Phys. Rev. Lett.* **62,** 1197–1200 (1989).

79. Batlogg, B. & Varma, C. M. The underdoped phase of cuprate superconductors. *Phys. World* **13,** 33–38 (2000).

80. Lee, P. A., Nagaosa, N. & Wen, X.-G. Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity. *Rev. Mod. Phys.* **78,** 17–85 (2006).

81. Keimer, B., Kivelson, S. A., Norman, M. R., Uchida, S. & Zaanen, J. From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides. *Nature* **518,** 179–186 (2015).

82. Valla, T., Fedorov, A. V, Lee, J., Davis, J. C. & Gu, G. D. The ground state of the pseudogap in cuprate superconductors. *Science* **314,** 1914–6 (2006).

83. Takagi, H. *et al.* Systematic evolution of temperature-dependent resistivity in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. *Phys. Rev. Lett.* **69,** 2975–2978 (1992).

84. Tallon, J. L. The relationship between bond-valence sums and Tc in cuprate superconductors. *Phys. C Supercond.* **168,** 85–90 (1990).

85. Chmaissem, O., Eckstein, Y. & Kuper, C. G. Structure and a bond-valence-sum study of the 1-2-3 superconductors (Ca_xLa_{1-x}) $(Ba_{1.75-x}La_{0.25+x})Cu_3O_y$ and $YBa_2Cu_3O_y$. *Phys. Rev. B* **63,** 174510 (2001).

86. Uemura, Y. J. *et al.* Basic similarities among cuprate, bismuthate, organic, Chevrel-phase, and heavy-fermion superconductors shown by penetration-depth measurements. *Phys. Rev. Lett.* **66,** 2665–2668 (1991).

87. Merz, M. *et al.* Site-Specific X-Ray Absorption Spectroscopy of $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-y}$: Overdoping and Role of Apical Oxygen for High Temperature Superconductivity. *Phys. Rev. Lett.* **80,** 5192–5195 (1998).

88. Zhang, H. & Sato, H. Universal relationship between T_c and the hole content in *p* -type cuprate superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **70,** 1697–1699 (1993).

89. Lemberger, T. R., Hetel, I., Tsukada, A., Naito, M. & Randeria, M. Superconductor-to-metal quantum phase transition in overdoped $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. *Phys. Rev. B* **83,** 140507 (2011).

90. Rourke, P. M. C. *et al.* Phase-fluctuating superconductivity in overdoped $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. *Nat. Phys.* **7,** 455–458 (2011).

91. Božović, I., He, X., Wu, J. & Bollinger, A. T. Dependence of the critical

temperature in overdoped copper oxides on superfluid density. *Nature* **536,** 309–311 (2016).

92. Jorgensen, J. D. *et al.* Oxygen ordering and the orthorhombic-to-tetragonal phase transition in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. *Phys. Rev. B* **36,** 3608–3616 (1987).

93. Jorgensen, J. D. *et al.* Structural properties of oxygen-deficient $YBa_2Cu_3O_7$. *Phys. Rev. B* **41,** 1863 (1990).

94. Rodriguez, J. *et al.* The chemistry of $YBa_2Cu_3O_7$: a neutron powder thermodiffractometry study. *Phys. C Supercond.* **153–155,** 1671–1672 (1988).

95. Cava, R. J. *et al.* Structural anomalies, oxygen ordering and superconductivity in oxygen deficient $Ba_2YCu_3O_x$. *Phys. C Supercond.* **165,** 419–433 (1990).

96. Alario-Franco, M. A., Chaillout, C., Capponi, J. J., Chenavas, J. & Marezio, M. A family of non-stoichiometric phases based on $Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$ ($0\leq\delta\leq1$). *Phys. C Supercond.* **156,** 455–460 (1988).

97. Van Tendeloo, G., Zandbergen, H. W. & Amelinckx, S. The vacancy order — disorder transition in $Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$ observed by means of electron diffraction and electron microscopy. *Solid State Commun.* **63,** 603–606 (1987).

98. Andersen, N. H. *et al.* Superstructure formation and the structural phase diagram of $YBa_2Cu_3O_{6+x}$. *Phys. C Supercond. its Appl.* **317-318,** 259-359 (1999).

99. Chaillout, C. *et al.* Oxygen vacancy ordering in $Ba_2YCu_3O_{7-x}$ around x= 0.5. *Solid State Commun.* **65,** 283–286 (1988).

100. Bordet, P. *et al.* Structure determination of the new high-temperature superconductor $Y_2Ba_4Cu_7O_{14+x}$. *Nature* **334,** 596–598 (1988).

101. Jorgensen, J. D. *et al.* Pressure-induced charge transfer and dTc/dP in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. *Phys. C Supercond.* **171,** 93–102 (1990).

102. Homes, C. C., Timusk, T., Bonn, D. A., Liang, R. & Hardy, W. N. Optical phonons polarized along the *c* axis of $YBa_2Cu_3O_{6+x}$, for $x = 0.5 \rightarrow 0.95$. *Can. J. Phys.* **73,** 663–675 (1995).

103. Uchida, S. *High temperature superconductivity : the road to higher critical*

temperature. (Springer, 2015)

104. Josephson, B. D. Possible new effects in superconductive tunnelling. *Phys. Lett.* **1,** 251–253 (1962).

105. Basov, D. N., Timusk, T., Dabrowski, B. & Jorgensen, J. D. *c* -axis response of $YBa_2Cu_4O_8$: A pseudogap and possibility of Josephson coupling of CuO_2 planes. *Phys. Rev. B* **50,** 3511–3514 (1994).

106. Hirata, Y. *et al.* Correlation between the interlayer Josephson coupling strength and an enhanced superconducting transition temperature of multilayer cuprate superconductors. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **85,** 1–8 (2012).

107. Hu, W. *et al.* Optically enhanced coherent transport in $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ by ultrafast redistribution of interlayer coupling. *Nat. Mater.* **13,** 705–711 (2014).

108. Mankowsky, R. *et al.* Nonlinear lattice dynamics as a basis for enhanced superconductivity in $YBa_2Cu_3O_{6.5}$. *Nature* **516,** 71–73 (2014).

109. Skakle, J. M. S. Crystal chemical substitutions and doping of $YBa_2Cu_3O_x$ and related superconductors. *Mater. Sci. Eng. R Reports* **23,** 1–40 (1998).

110. Zhou, W., Lin, C. T. & Liang, W. Y. Synthesis and structural studies of the perovskite-related compound $YBaCo_2O_{5+x}$. *Adv. Mater.* **5,** 735–738 (1993).

111. Chapman, J. P., Attfield, J. P., Molgg, M., Friend, C. M. & Beales, T. P. A Ferrimagnetic Manganese Oxide with a Layered Perovskite Structure: $YBaMn_2O_5$. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **35,** 2482–2484 (1996).

112. Woodward, P. M. & Karen, P. Mixed valence in $YBaFe_2O_5$. *Inorg. Chem.* **42,** 1121–1129 (2003).

113. Brett, D. J. L., Atkinson, A., Brandon, N. P. & Skinner, S. J. Intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Chem. Soc. Rev.* **37,** 1568 (2008).

114. Steele, B. C. H. & Heinzel, A. Materials for fuel-cell technologies. *Nature* **414,** 345–352 (2001).

115. Kilner, J. A. & Burriel, M. Materials for Intermediate-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells. *Annu. Rev. Mater. Res.* **44,** 365–393 (2014).

116. Tarancón, A., Skinner, S. J., Chater, R. J., Hernández-Ramírez, F. & Kilner, J. A. Layered perovskites as promising cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *J. Mater. Chem.* **17,** 3175 (2007).

117. Taskin, A. A., Lavrov, A. N. & Ando, Y. Fast oxygen diffusion in A-site ordered perovskites. *Prog. Solid State Chem.* **35,** 481–490 (2007).

118. Parfitt, D., Chroneos, A., Tarancón, A. & Kilner, J. A. Oxygen ion diffusion in cation ordered/disordered $GdBaCo_2O_{5+\delta}$. *J. Mater. Chem.* **21,** 2183–2186 (2011).

119. Burriel, M. *et al.* Anisotropic Oxygen Ion Diffusion in Layered $PrBaCo_2O_{5+\delta}$. *Chem. Mater.* **24,** 613–621 (2012).

120. Siebert, E., Hammouche, A. & Kleitz, M. Impedance spectroscopy analysis of $L_{a1-x}Sr_xMnO_3$-yttria-stabilized zirconia electrode kinetics. *Electrochim. Acta* **40,** 1741–1753 (1995).

121. Steele, B. C. H. Survey of materials selection for ceramic fuel cells II. Cathodes and anodes. *Solid State Ionics* **86–88,** 1223–1234 (1996).

122. Van Herle, J., McEvoy, A. J. & Thampi, K. R. A study on the $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ oxygen cathode. *Electrochim. Acta* **41,** 1447–1454 (1996).

123. Matsuzaki, Y. & Yasuda, I. Relationship between the steady-state polarization of the SOFC air electrode, $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{3+\delta}$/YSZ, and its complex impedance measured at the equilibrium potential. *Solid State Ionics* **126,** 307–313 (1999).

124. Chroneos, A., Yildiz, B., Tarancón, A., Parfitt, D., Kilner J.A. Oxygen diffusion in solid oxide fuel cell cathode and electrolyte materials: mechanistic insights from atomistic simulations. *Energy Environ. Sci.* **4,** 2774-2789 (2011)

125. Fleig, J. & Maier, J. The polarization of mixed conducting SOFC cathodes: Effects of surface reaction coefficient, ionic conductivity and geometry. *J. Eur. Ceram. Soc.* **24,** 1343–1347 (2004).

126. Zhu, C., Liu, X., Yi, C., Yan, D. & Su, W. Electrochemical performance of $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ layered perovskite as an intermediate-temperature solid oxide fuel cell cathode. *J. Power Sources* **185,** 193–196 (2008).

127. Zhou, Q., He, T., Ji, Y. $SmBaCo_2O_{5+x}$ double-perovskite structure cathode material for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells. *J. Power Sources* **185,** 754-758 (2008).

128. Muñoz-Gil, D., Pérez-Coll, D., Peña-Martínez, J. & Garcia-Martín, S. New insights into the $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ material: Crystal structure, electrical and electrochemical properties. *J. Power Sources* **263,** 90–97 (2014).

129. Muñoz-Gil, D., Pérez-Coll, D., Urones-Garrote, E., Amador, U. & García-Martín, S. Influence of the synthesis conditions on the crystal structure and properties of $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ oxides as air-electrodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *J. Mater. Chem. A* **5,** 12550–12556 (2017).

130. Karen, P., Suard, E. & Fauth, F. Crystal Structure of Stoichiometric $YBa_2Fe_3O_8$. *Inorg. Chem.* **44,** 8170-8172 (2005).

131. Hudspeth, J. M., Goossens, D. J., Studer, A. J., Withers, R. L. & Norén, L. The crystal and magnetic structures of $LaCa_2Fe_3O_8$ and $NdCa_2Fe_3O_8$. *J. Phys. Condens. Matter* **21,** (2009).

132. Kramers, H. A. L'interaction Entre les Atomes Magnétogènes dans un Cristal Paramagnétique. *Physica* **1,** 182-192 (1934).

133. Anderson, P. W. Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction. *Phys. Rev.* **79,** 350 (1950).

134. Gilleo, M. A. Superexchange interaction energy for Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+} linkages. *Phys. Rev.***109,** 777-781 (1958).

135. Bozorth, R. M. Origin of Weak Ferromagnetism in Rare-Earth Orthoferrites. *Phys. Rev. Lett.* **1,** 362–363 (1958).

136. Eibschütz, M., Shtrikman, S. & Treves, D. Mössbauer Studies of Fe^{57} in Orthoferrites. *Phys. Rev.* **156,** 562–577 (1967).

137. Dzyaloshinsky, I. A thermodynamic theory of "weak" ferromagnetism of antiferromagnetics. *J. Phys. Chem. Solids* **4,** 241–255 (1958).

138. Moriya, T. Anisotropic Superexchange Interaction and Weak Ferromagnetism.

Phys. Rev. **120,** 91–98 (1960).

139. Wollan, E. O. & Koehler, W. C. Neutron Diffraction Study of the Magnetic Properties of the Series of Perovskite-Type Compounds [(1 − x)La , xCa]MnO_3. *Phys. Rev.* **100,** 545–563 (1955).

140. Guo, H. *et al.* Two Charge Ordering Patterns in the Topochemically Synthesized Layer-Structured Perovskite $LaCa_2Fe_3O_9$ with Unusually High Valence $Fe^{3.67+}$. *Inorg. Chem.* **56,** 3695–3701 (2017).

II. Métodos Experimentales

1. PREPARACIÓN DE MATERIALES

Todos los materiales estudiados en este trabajo se sintetizaron por medio del método cerámico al aire. Además, los compuestos del sistema $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TRCu_2O_y$ se oxidaron topotácticamente a través de dos vías diferentes de oxidación.

1.1. Síntesis mediante el método cerámico

El método cerámico[1,2] consiste en la mezcla de óxidos u otras sales de los metales del compuesto mediante molienda, seguida de una serie de tratamientos térmicos para dar lugar al producto deseado. Al tratarse de una reacción en estado sólido, este método requiere de temperaturas y tiempos muy elevados que permitan la difusión de los distintos elementos.

Para la síntesis de los óxidos, objeto de estudio de esta Tesis Doctoral, se utilizaron diferentes reactivos en función de los diferentes elementos metálicos. En el caso de los alcalinotérreos (Ca, Sr y Ba), se han elegido como compuestos de partida carbonatos, mientras que para los metales de transición y tierras raras se ha partido de sus óxidos más estables (excepto, en el caso del Mo, en el que se partió del metal). Cabe mencionar que antes de pesar los reactivos, es necesario realizar un tratamiento térmico a los carbonatos de 623 K durante 12 horas para eliminar su posible humedad superficial y otro en el caso de los óxidos de tierras raras a 1173 K con objeto de evitar la formación de $TR(OH)_3$. Tras pesar las cantidades estequiométricas de los compuestos de partida, se muelen en un mortero de ágata hasta obtener una mezcla homogénea. La mezcla se compacta en forma de pastilla con objeto de favorecer el contacto entre partículas, y se some a diferentes tratamientos térmicos en función del sistema de estudio, como se irá exponiendo a lo largo de cada capítulo. En términos generales, se requieren temperaturas elevadas para favorecer la difusión de los iones durante el proceso de reacción y formación del compuesto, además de tratamientos acumulativos con moliendas intermedias que permitan la eliminación completa de reactivos. La necesidad de preparar fases con orden catiónico y de vacantes aniónicas requiere, además, controlar las velocidades de enfriamiento. Se utilizaron, por norma general, velocidades de enfriamiento de 2.5 K /min durante todo el intervalo de bajada.

1.2. Oxidación topotáctica

Una reacción topotáctica en estado sólido implica la modificación composicional sin modificar la estructura cristalina. La inserción de oxígenos en la estructura del sólido, manteniendo el orden catiónico, requiere de temperaturas moderadas, lo que a su vez obliga a utilizar tratamientos con una gran capacidad de oxidación menos limitados por los procesos de difusión. Durante la preparación de los compuestos pertenecientes al sistema $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TRCu_2O_y$, se recurrió a la oxidación en corriente de ozono y en alta presión.

-*Oxidación en corriente de ozono*: El ozono (O_3) es un agente fuertemente oxidante capaz de actuar en diferentes reacciones tanto orgánicas como inorgánicas. Su enorme capacidad oxidante a bajas temperaturas (200-300ºC) permite introducir oxígeno, con éxito, en fases deficientes en oxígeno, entre las que se incluyen óxidos con estructura perovskita basados en Cu y Fe[3–6].

En el presente trabajo se ha utilizado un sistema como el que se esquematiza en la **Figura** 1. El ozonizador (modelo BMT 803N) produce ozono por efecto corona al hacer pasar una corriente de oxígeno. El ozono generado se transporta en un horno tubular donde se hace reaccionar con la muestra. A la salida del horno se coloca una disolución de KI para eliminar el exceso de ozono generado.

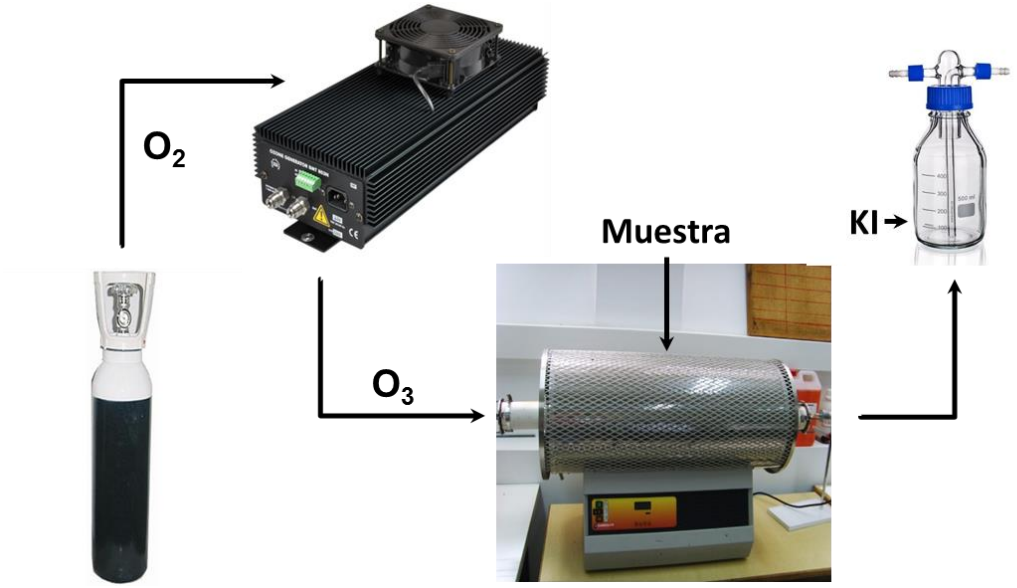

Figura 1. Montaje del sistema de oxidación en corriente de ozono.

-*Oxidación bajo condiciones de alta presión*: el método de oxidación en condiciones de alta presión es otra de las técnicas con una gran capacidad oxidante. Agentes oxidantes como el $KClO_3$, en condiciones de alta presión y temperaturas moderadas, liberan cantidades considerables de oxígeno mediante la reacción $KClO_3 \rightarrow KCl+3/2O_2$. Cabe mencionar que este proceso no está limitado únicamente a bajas temperaturas sino que, en este caso, son los propios compuestos en estudio los que marcan la limitación, ya que pueden sufrir transformaciones estructurales (en este caso desorden de los cationes) trabajando en condiciones de presión y temperatura elevadas[7,8].

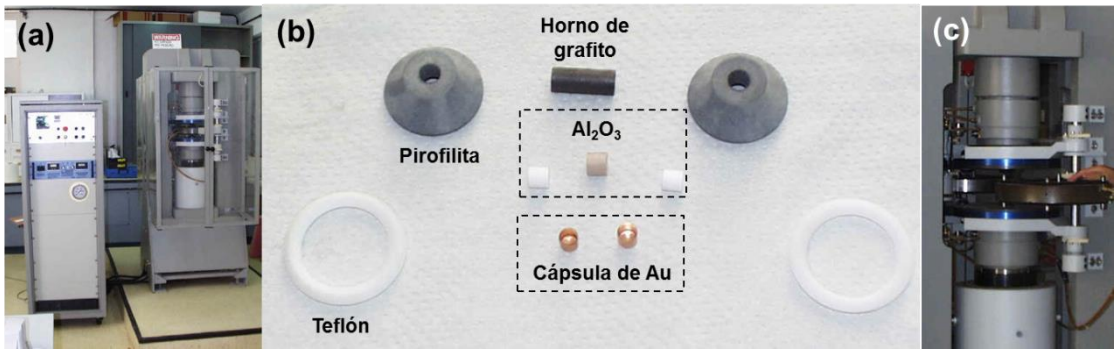

Figura 2. (a) Fotografía de la prensa tipo *Belt* con la fuente de alimentación y el controlador de temperaturas en la parte izquierda y la prensa hidraúlica con el módulo de presión alineado a la derecha. (b) Diferentes componentes que forman la celda de presión. (c) Ampliación de la prensa hidraúlica. Imágenes tomadas de la Web del Laboratorio de Altas Presiones de la UCM[9].

La oxidación se ha llevado a cabo en una prensa tipo *Belt* instalada en el Laboratorio Complutense de Altas Presiones de la Universidad Complutense de Madrid (UCM)[9]. Esta prensa está equipada con una cámara de presión de longitud 12.5 mm que puede alcanzar los 80 kbar de presión y almacenar hasta 100 mg de mezcla de reactivos (**Figura 2**). Un horno de grafito genera el calor por efecto Joule alcanzándose una temperatura máxima de 1100º cuando se trabaja con crisoles de Au. En cada uno de los experimentos, el compuesto de partida mezclado con $KClO_3$ (mezcla 90% en peso de muestra y 10% de $KClO_3$), se presiona manualmente dentro de un crisol y se introduce dentro del horno grafito colocado dentro de un aislante cilíndrico de Al_2O_3. El cilindro se cierra con dos tapas de MgO y sobre ellas se colocan dos conos de pirofilita (usados como transmisor de presión). Finalmente, todo el conjunto se conecta a los platos de la prensa por medio de anillos de teflón. Una vez preparado el montaje, se aplica presión a una velocidad de 300 tons/h y una vez alcanzado el valor de presión necesario, se deja estabilizar el equipo durante 5 minutos y se aplica calor a una velocidad constante hasta llegar a la temperatura deseada. El experimento se mantiene el tiempo necesario de

reacción y se apaga el equipo dejándolo estabilizar durante 5 min para poder liberar la presión remanente.

2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

La caracterización estructural de los materiales aquí incluidos incluye una gran variedad de técnicas experimentales. La combinación de la información proporcionada por todas ellas permite una completa determinación de la estructura.

2.1. Difracción de Rayos X

La técnica de difracción de Rayos X de polvo (PXRD- Powder X-Ray Diffraction) es una herramienta fundamental para la caracterización estructural de los diferentes óxidos preparados. La longitud de onda de la radiación de Rayos X es del orden de 1 Å, escala que permite que esta radiación interaccione con la nube electrónica externa de los átomos de la estructura. De esta manera, obtenemos más información de aquellos átomos con número atómico elevado. Como consecuencia, la técnica PXRD es una técnica muy útil para caracterizar la posición de los átomos pesados dentro de la estructura cristalina. Esta técnica nos va a dar una información promedio de la estructura de todo el compuesto.

Uno de los usos principales de esta técnica es la identificación cualitativa de las fases cristalinas de una muestra. Así, se ha utilizado para realizar el seguimiento de evolución de la reacción y la formación de las diferentes fases en función del tratamiento térmico. Para ello, se ha recurrido a un difractómetro PANanalytical X´Pert POWDER localizado en la Unidad de Difracción de Rayos X del CAI (Centro de Apoyo a la Investigación) de Técnicas Físicas y Químicas de la Universidad Complutense de Madrid[10]. Este equipo usa la radiación Cu K_{α}, y opera con un voltaje de 45 kV y una intensidad de corriente de 40 mA. Los diagramas de difracción se han recogido entre 5º y 70º con tamaños de paso entre 0.02º y 0.04º dependiendo de la cristalinidad de la muestra y tiempo de exposición de 1s.

Además, la adquisición y tratamiento de diagramas de PXRD de alta resolución pueden dar información cuantitativa del tamaño de la celda, las posiciones atómicas, principalmente de átomos pesados, y su ocupación, entre otras. Para ello, se han llevado a cabo medidas en un difractómetro PANanalytical X´Pert ALPHA1 con radiación

monocromática $K_{\alpha 1}$ (longitud de onda λ = 1.54056 Å) equipado con un monocromador primario de germanio y un detector rápido X´Celerator, operando con un voltaje de 45 kV y una intensidad de corriente de 40 mA. Los diagramas se han recogido en el intervalo 2θ entre 5-90º, a temperatura ambiente, con un tamaño de paso de 0.017º y tiempo de exposición de 8s con objeto de asegurar la resolución suficiente. Con objeto de incrementar la resolución, se han realizado medidas XRD usando radiación sincrotrón (SXRD-Synchrotron X-Ray Diffraction), cuya alta energía alcanzada gracias a la aceleración de los electrones facilita la interacción del haz con capas electrónicas más profundas, lo cual permite obtener datos más fiables, incluso para muestras muy pequeñas. Se han recogido datos de SXRD en tres líneas diferentes: BM25A-SpLine en la instalación de radiación de sincrotrón europea ESRF[11] (Grenoble, Francia) usando λ = 0.516598 Å , BL05B de la instalación Spring-8[12] (Hyogo, Japón) usando λ = 0.599748 Å y 09A-TPS en el centro de investigación nacional de radiación sincrotrón NSRRC[13] (Taiwan) usando λ = 0.826560 Å. En todas ellas, se han adquirido datos SXRD a temperatura ambiente. Con objeto de evaluar cambios en los parámetros de red de la celda unidad, y posibles transformaciones de fase, se hicieron experimentos variando la temperatura por encima de la temperatura ambiente en la línea 09A-TPS en el centro de investigación nacional de radiación sincrotrón (NSRRC, Taiwan).

El tratamiento de los diagramas para obtener información cuantitativa de la estructura promedio de los diferentes materiales se ha llevado a cabo a través del ajuste LeBail y del método de Rietveld[14,15]. El ajuste LeBail permite ajustar el perfil del diagrama de difracción experimental sin tener en cuenta un modelo estructural (coordenadas atómicas, ocupación, factores térmicos…) aportando como información necesaria, únicamente, parámetros de red y el grupo espacial. Este método ha sido utilizado en compuestos concretos o como caracterización previa para el posterior método de Rietveld, el cual permite tener información de la disposición de los átomos en la estructura y su ocupación, entre otros. Este método busca minimizar, mediante un refinamiento iterativo por mínimos cuadrados, la diferencia entre el perfil observado y el calculado. No se trata de un método de resolución estructural, sino que requiere de un modelo estructural inicial, el cual, en nuestro caso, se ha resuelto a partir, de los análisis de microscopía electrónica de transmisión. Se han refinado parámetros instrumentales (fondo, forma del máximo, etc.) que se relacionan con el instrumento utilizado y la disposición de la muestra y parámetros estructurales (parámetros de red, factores de

ocupación, factores térmicos…) obtenidos a partir de la posición e intensidad de los máximos de difracción. Entre los diferentes parámetros a tener en cuenta para realizar el refinamiento estructural, uno de los más importantes es la forma del máximo. La simulación de la forma de pico se ha realizado a través de la función Thomson-Cox debido a su precisa determinación de las contribuciones Gaussiana y Lorentziana[16], que tienen un origen principalmente instrumental, aunque el tamaño del dominio cristalino o efectos de tensión asociados a la muestra también pueden contribuir. El software utilizado para realizar el ajuste LeBail y el método de Rietveld ha sido el programa FullProf[16].

2.2. Microscopía electrónica de transmisión

La técnica de microscopía electrónica de transmisión consiste en focalizar electrones de alta energía sobre una pequeña región de la partícula a analizar. Este proceso produce un gran número de interacciones (**Figura 3**), entre los que destacan fenómenos de absorción, transmisión, y dispersión elástica e inelástica. Además, pueden producirse electrones Auger, secundarios y retrodispersados, junto con Rayos X o luz visible[17]. Debido al gran número de procesos que involucra, esta técnica es realmente útil ya que permite obtener información estructural a la vez que puede ofrecer, como veremos, información composicional y electrónica. Su capacidad para acceder a pequeñas zonas, por debajo del límite nanométrico, eleva aún más el interés de la técnica al permitir, no sólo la caracterización estructural, sino también microestructural.

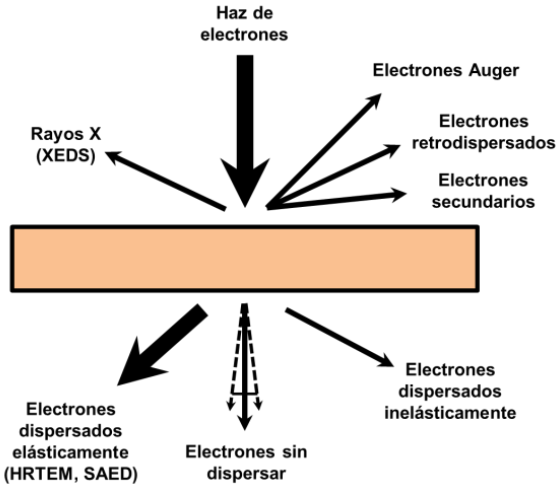

Figura 3. Señales electrónicas y radiaciones generadas por la interacción de un haz de electrones incidente sobre una muestra delgada. Imagen adaptada de Australian Microscopy & Microanalysis Research Facility[18].

2.1.1. SAED y HRTEM: Caracterización microestructural

La información estructural se obtiene de los electrones que atraviesan la muestra. La carga negativa de los electrones implica su interacción coulómbica con las nubes electrónicas de los átomos en la estructura, siendo mayor su interacción cuanto mayor sea el número atómico del átomo. Por tanto, mayores diferencias en Z entre dos átomos de la estructura permitirán una mejor distinción. El haz de electrones puede difractar como consecuencia de efectos de dispersión elástica y coherente: todos los átomos situados en una familia de planos {hkl} con una distancia interplanar determinada, difractan la radiación incidente cuando el ángulo del haz difractado es igual al incidente. Bajo esas condiciones, la ley de Bragg se satisface. A ese ángulo concreto, el diagrama de difracción obtenido está dando información de un monodominio cristalino para una determinada orientación cristalográfica.

En términos generales, se pueden distinguir dos modos de trabajo principales: los modos de difracción e imagen.

En el modo difracción, la dispersión coherente de los electrones a través de la estructura permite obtener los diagramas de difracción de área seleccionada (SAED: Selected Area Electron Diffraction). A su vez, el modo imagen permite recoger imágenes de alta resolución (HRTEM: High Resolution Transmission Electron Microscopy) en las que la diferencias de contrastes están asociadas con las distancias interplanares y la periodicidad del cristal. La combinación de los diagramas SAED y las imágenes HRTEM en diferentes orientaciones cristalográficas, permite una reconstrucción total de los espacios recíproco y real de la estructura cristalina del compuesto.

Todos los estudios de microscopía se han realizado en el Centro Nacional de Microscopía Electrónica (Infraestructura ICTS) con sede en la UCM. Para su preparación, se prepara una dispersión de las muestras en butanol y se somete a un baño de ultrasonidos para favorecer la separación de las partículas. Se depositan unas gotas de la suspensión sobre una rejilla de cobre recubierta con carbón. Las experimentos de SAED y HRTEM se han realizado en un microscopio electrónico con emisión de campo (FEG: Field Emission Gun) JEOL JEM 3000F con un voltaje de aceleración de 300 kV, resolución de 0.17nm y aberración esférica Cs = 0.6 mm, con un goniómetro de doble inclinación (±20º). Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta

resolución se recogieron con una cámara CCD de multibarrido. El procesado de los datos se realizó con el software Digital Micrograph de Gatan.

En algunos casos, las imágenes experimentales se han comparado con las imágenes simuladas usando el software MacTempas. Dicha simulación se hace usando la información de los parámetros estructurales obtenidos de la combinación de las diferentes técnicas microscópicas, parámetros del microscopio como el voltaje de aceleración y el coeficiente de aberración esférica, y parámetros de la muestra como el grosor de la muestra y su orientación.

2.1.2. HAADF-STEM y ABF-STEM: Caracterización estructural y composicional con resolución atómica.

Esta técnica, basada en la microscopía electrónica de transmisión, permite, además, el barrido del haz sobre la muestra. Asimismo, gracias a los avances en la corrección de la aberración esférica de la lente condensadora, la resolución espacial que se puede conseguir con esta técnica ha superado la barrera del Angström, por lo que se considera resolución atómica.

En la técnica STEM, los dos modos de imagen principales son HAADF-STEM (High Angle Annular Dark Field - Scanning Transmission Electron Microscopy) y ABF-STEM (Annular Bright Field - Scanning Transmission Electron Microscopy), los cuales se obtienen de acuerdo al esquema de la **Figura 4a**. Las imágenes HAADF-STEM, formadas a partir de electrones recogidos a altos ángulos (**Figura 4b**), dan información de los átomos más pesados debido a que la intensidad del contraste depende del número atómico de los átomos que forman la imagen[19,20]; las columnas de átomos más pesados aparecerán con un contraste más brillante mientras que aquellas de los átomos más ligeros serán más oscuras. El contraste es aproximadamente proporcional a Z^2, por lo que la presencia de átomos muy pesados en la estructura dificulta la visualización de los átomos ligeros. Para visualizarlos, se recurre a las imágenes en modo ABF-STEM. Estas imágenes se construyen a partir de los electrones que se dispersan con bajos ángulos (**Figura 4c**). Este modo de imagen es más sensible a los átomos ligeros, ya que la cantidad de señal proveniente de los átomos con mayor Z es menor al irse a mayores ángulos[21,22]. Por esta razón, el modo ABF-STEM se utiliza ampliamente para visualizar átomos de oxígeno.

La adquisición conjunta de imágenes de HAADF-STEM y ABF-STEM permite un estudio estructural y de la composición (si además se complementa con EELS) completo del compuesto con resolución atómica. En nuestro caso particular, permitirá, como veremos, el análisis separado y complementario de las dos subrredes catiónica y aniónica, permitiendo estudiar la distribución de los diferentes átomos. Las imágenes de HAADF-STEM y ABF-STEM se han realizado en un microscopio JEOL JEM ARM 200cF con un voltaje de aceleración de 200 kV, con corrección de aberración en la lente condensadora y resolución punto a punto de 0.08 nm en modo STEM.

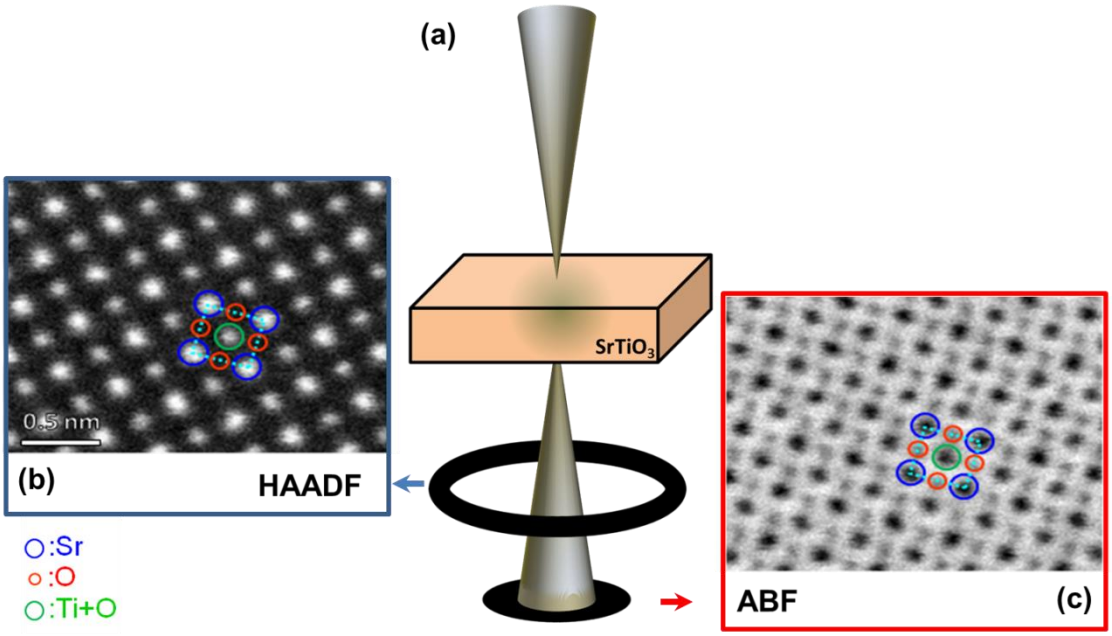

Figura 4. (a) Configuración esquemática de los detectores en STEM[23]. Imágenes (b) HAADF-STEM y (c) ABF-STEM de un cristal de $SrTiO_3$. Imágenes de HAADF-STEM y ABF-STEM tomadas de JEOL[24].

2.1.3 Técnicas complementarias para la caracterización composicional y electrónica: XEDS e EELS.

Los microscopios electrónicos de transmisión incluyen técnicas complementarias para realizar análisis químico y determinar estados de oxidación de átomos metálicos. En nuestro caso, se ha recurrido a dos de ellas: la espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (XEDS: Energy Dispersive X-Ray Spectrospcopy) y espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS: Electron Energy-Loss Spectroscopy).

La espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (XEDS: Energy Dispersive X-Ray Spectrospcopy) permite identificar y cuantificar porcentajes atómicos de los elementos presentes en la muestra a partir del análisis de los Rayos X emitidos tras incidir los electrones. Los análisis se han realizado con un sistema de microanálisis OXFORD INCA acoplado al microscopio JEOL JEM 3000F. Se han analizado al menos 20 cristales de cada una de las muestras.

La espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS: Electron Energy-Loss Spectroscopy) proporciona información composicional y orbital del sólido[25]. Cuando los electrones inciden en la muestra, parte de ellos se dispersan inelásticamente transfiriendo parte de su energía. Estos electrones pueden inducir diferentes excitaciones dentro del sólido. En este proceso, los electrones incidentes pierden la energía transferida, la cual se mide por medio de un espectrómetro.

Entre las diferentes excitaciones, se incluyen aquellas en que electrones de niveles internos de los átomos del sólido son excitados a orbitales disponibles de mayor energía (por encima del nivel de Fermi). Este proceso se recoge en la denominada como *región de perdida nuclear* (*core-loss región*) del espectro y su posición es característica de cada elemento debido a la diferente energía de los niveles internos en cada uno de ellos. Así, la aparición del borde de energía se corresponde con el umbral de ionización de cada elemento y permite una determinación directa de los elementos que componen el sólido en estudio. La señal cercana al borde es proporcional a la densidad local de estados electrónicos dentro del átomo[25]. De esta manera, el análisis de zona del espectro conocida como *estructura de pérdida de energía cerca del borde absorción* (ELNES:Energy Loss Near Edge Structure) puede dar información del estado de oxidación de elementos, energía de transferencia de carga, energía del campo del cristal, etc[26].

La estructura ELNES característica de cada borde de ionización de la capa L de los metales de transición de óxidos presenta bandas (denominadas White-lines) características de las transiciones entre orbitales 2p internos y orbitales d no ocupados. La relación de intensidades de las bandas L_3/L_2 es uno de los métodos que permite determinar los estados de oxidación de algunos metales de transición[27]. La determinación del estado de oxidación promedio del Fe se ha realizado siguiendo el procedimiento propuesto por Schmid y Mader[28], consistente en la representación gráfica

de la relación de intensidades L_3/L_2 de compuestos patrones en el que el Fe se encuentra en diferentes estados de oxidación conocidos. Por interpolación de la relación de intensidades L_3/L_2 del Fe de nuestro material, se determina el estado de oxidación del Fe en nuestro compuesto.

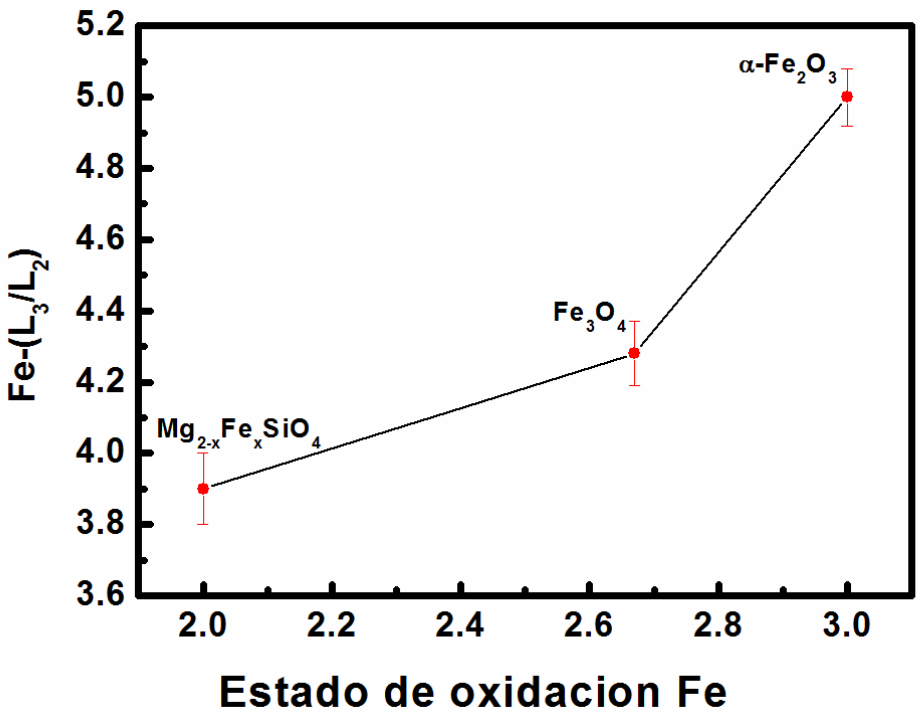

Figura 5. Representación gráfica de la relación de intensidades L_3/L_2 en función del estado de oxidación del Fe en óxidos de Fe utilizados como patrón.

Este método, ampliamente utilizado en la determinación del estado de oxidación del Fe y otros elementos como Mn, Cr, V o Ti, puede resultar menos útil en la determinación de estados de oxidación de otros elementos como el Cu, en los que la señal $L_{3,2}$ es menos intensa. Para solventarlo, se recurre a un método de deconvolución similar al que se realiza en la técnica de absorción de Rayos X (XAS: X-Ray Absorption Spectroscopy)[29]. En el borde Cu-L_3 los picos asociados a los diferentes estados de oxidación aparecen a diferentes energías[30] de tal manera que la intensidad relativa de cada uno de los picos asociados a los diferentes estados de oxidación se puede correlacionar con el estado promedio. La **Figura 6** refleja el borde Cu-L_3 deconvolucionado en los correspondientes estados de oxidación de este elemento. A su vez, la adquisición del borde O-K puede resultar muy útil ya que, como veremos, los orbitales 3d de los átomos de Cu en nuestros sistemas estudiados se encuentran fuertemente hibridados con los orbitales 2p del oxígeno.

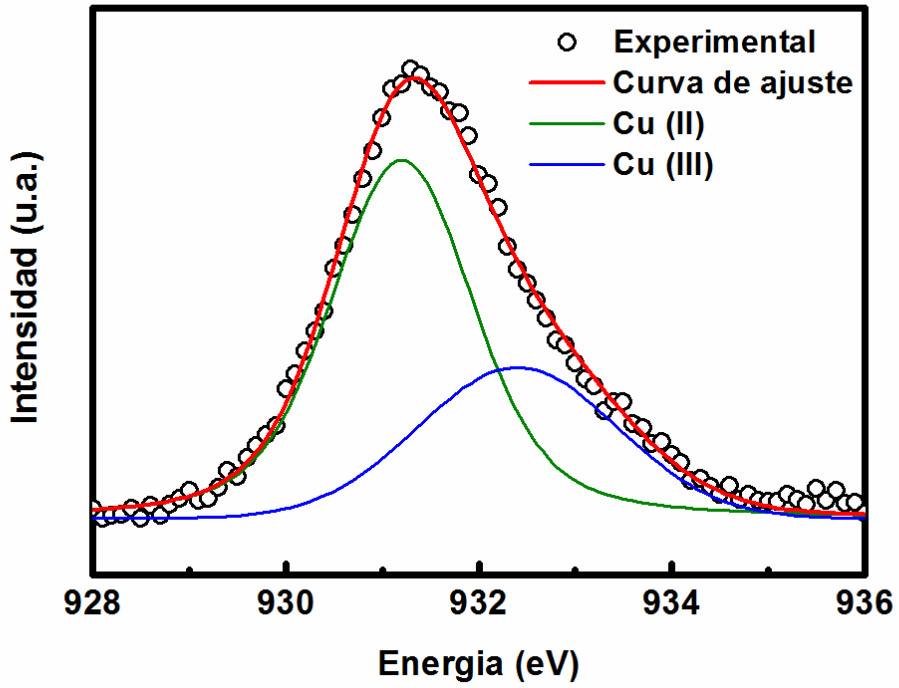

Figura 6. Espectro EELS en el borde Cu-L_3 del compuesto $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2YbCu_2O_y$. La curva de ajuste representada en rojo es resultado de la suma de los picos deconvolucionados de Cu(II) y Cu (III) indicados en verde y azul, respectivamente.

Los espectros EELS se han recogido con un espectrómetro ENFINA acoplado al microscopio JEOL JEM 3000F. Los espectros de los bordes Fe-$L_{3,2}$, Cu-L_3 y O-K se han adquirido en modo difracción, con una dispersión de 0.1 eV/canal, un ángulo de colección $\beta \sim 5.4$ mrad y un tiempo de adquisición de 1.5 s. Se ha utilizado un modelo potencial para sustraer el fondo de los espectros.

Aparte del estado de oxidación de Fe y Cu en las diferentes muestras, la técnica EELS, en combinación con las imágenes de HAADF-STEM, permite realizar mapas de la distribución de los metales a nivel atómico en la estructura de los diferentes compuestos. Para ello, se han recogido espectros con un espectrómetro GIF-Quantum-ER acoplado al microscopio JEOL JEM ARM 200cF. El mapeado de EELS se ha realizado con un ángulo de colección $\beta \sim 30$ mrad, una dispersión de energía de 0.5 eV/canal para poder recoger el mayor intervalo de energías posible y tiempo de colección de 0.09 segundos por espectro.

2.3. Difracción de neutrones

La limitación de la técnica de XRD para la detección de átomos ligeros impide una determinación fiable de las coordenadas y factor de ocupación de los átomos de oxígeno en los óxidos en estudio, que contienen átomos con muy elevado número atómico (como Ba o elementos de tierras raras). La carga neutra de los neutrones permite una correcta determinación de los átomos más ligeros como el oxígeno, al interaccionar con los núcleos atómicos y no con la nube electrónica de los átomos, lo que hace que la contribución de la intensidad difractada sea también diferente para cada isótopo. Así, en la técnica de difracción de neutrones (NPD-Neutron Powder Diffraction), el factor de dispersión no está relacionado con la densidad electrónica sino con la coherencia de la sección transversal, magnitud muy sensible a ambos tipos de átomos, ligeros y pesados[31]. En particular, el núcleo de los aniones estudiados en este trabajo, los aniones óxidos, presentan *longitudes de dispersión coherente* significativas (5.803 fm) y esto hace que puedan ser "visibles" en NPD. Además, en contraste con el factor de forma en PXRD o SXRD que decae rápidamente con el ángulo de dispersión, el factor de forma de la dispersión neutrónica es esencialmente constante ya que el tamaño del objeto dispersor (el núcleo atómico) no es tan grande si se compara con el tamaño de la radiación (neutrón). La principal desventaja de esta técnica es que algunos núcleos, en especial de cationes de tierras raras, absorben fuertemente la radiación neutrónica. Por ello, algunos compuestos como los de Gd^{3+} preparados en esta Tesis Doctoral, no son buenos candidatos para resolver su estructura a través de la técnica NPD. Por ello, se ha sustituido el Gd^{3+} por Tb^{3+}, en algunos casos, para poder refinar su estructura cristalina.

Los neutrones no sólo interaccionan con los núcleos atómicos sino debido a que son partículas con spin -1/2, también interactúan con los espines de los electrones desapareados de los átomos. Para las muestras con orden magnético, esta interacción da lugar a la presencia de reflexiones adicionales en los datos de NPD. Por tanto, la técnica NPD ofrece la posibilidad, a su vez, de resolver la estructura magnética de compuestos magnéticos. La intensidad de estas reflexiones magnéticas es comparable con la de los máximos de la estructura nuclear. Sin embargo, en contraste con esta última, el factor de forma de la dispersión magnética tiene una dependencia angular que decae indluso más rápido que el factor de forma en PXRD o SXRD. Esto se debe a que la dispersión magnética proviene de la interacción de los neutrones con los electrones más externos.

Dado que la interacción de dispersión de los neutrones es relativamente débil, se han utilizado grandes cantidades de muestra (superiores a 1g) para realizar los experimentos. Todos los experimentos de difracción de neutrones se han llevado a cabo en la instalación nuclear localizada en el Instituto Laue-Langevin[32] en Grenoble. Se han escogido los instrumentos D2B y D20 debido a su alta resolución e intensidad, idóneas para el estudio de nuestros óxidos (**Figura 7**). En términos generales, la determinación de la estructura nuclear de todas las muestras se ha realizado a partir del Refinamiento Rietveld de los datos adquiridos en el difractómetro de alta resolución D2B a temperatura ambiente. Los datos se han adquirido en el intervalo 2θ entre 5 y 160º con un tamaño de paso de 0.05º usando una longitud de onda λ = 1.594 Å. Las estructuras magnéticas se han determinado, también, a temperatura ambiente en el mismo instrumento con condiciones de operación similares. En algunos de estos compuestos, la transición de orden magnético se encuentra por encima de la temperatura ambiente, por lo que se han realizado también experimentos a 1000 K usando un tubo de cuarzo abierto al aire dentro de un horno de vacío.

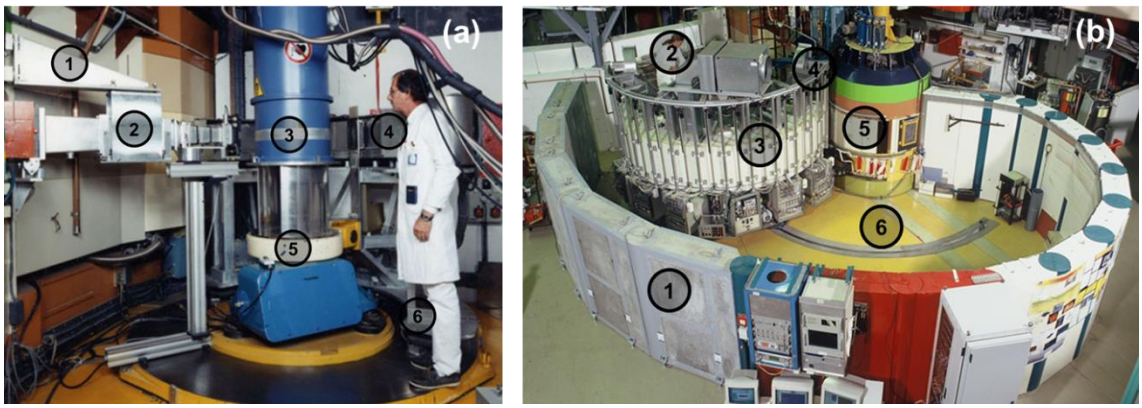

Figura 7. Vista general de los difractómetros (a) D2B y (b) D20 instalados en el ILL. (a) 1 – Protección del haz térmico H11, 2 – Colimador del haz incidente, 3 – Posición de la muestra, 4 – Multidetector, 5 – Mesa de la muestra (rotación ω) y 6 – Colchón de aire. (b) 1 – Protección de cemento, 2 – Posición de la muestra, 3 – Detector, 4 – Dirección del haz incidente, 5 – Monocromador y 6 – Raíl para rotar el difractómetro.

Además, para estudiar la evolución de la estructura magnética con la temperatura y determinar la temperatura de las transiciones magnéticas, se han recogido diagramas de difracción entre 300 K y 1000 K cada 3.5 K en el instrumento D20, que proporciona mayor intensidad de reflexión y permite la adquisición de datos en tiempos relativamente cortos.

De manera análoga al tratamiento de los datos de PXRD, el modelo de la estructura nuclear se ha propuesto a partir del análisis de los datos de microscopía electrónica de transmisión y se ha refinado a partir de los datos de NPD a través del método de Rietveld usando el programa FullProf. La determinación de la estructura magnética, en el caso de observarse reflexiones magnéticas en los diagramas de NPD, se ha realizado utilizando el programa BASIREPS[33,34].

3. MEDIDAS DE LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Las propiedades de los óxidos estudiados son principalmente eléctricas y magnéticas, abarcando propiedades superconductoras, conductores mixtos y multiferroicos. Por lo tanto, en la caracterización físico-química (magnética, eléctrica y electroquímica) de los compuestos estudiados en esta Tesis Doctoral, se ha requerido del empleo de diversas técnicas, entre las que destacan las recogidas a continuación.

3.1. Medidas de las propiedades magnéticas

La determinación de las propiedades magnéticas se llevó a cabo a través de medidas de magnetización (M) y susceptibilidad magnética (χ) a diferentes temperaturas y magnitudes de campo magnético aplicado (H). Los equipos para realizar las medidas se escogieron en función de su intervalo de temperaturas de operación.

Se ha realizado la caracterización magnética a bajas temperaturas (2 K -300 K) de los compuestos basados en cobre en un magnetómetro MPMS-SQUID (Magnetic Property Measurement System – Superconducting Quantum Interference Device) instalado en el CAI de Técnicas Físicas y Químicas de la Universidad Complutense de Madrid. Las medidas de susceptibilidad se han llevado a cabo en las mismas condiciones para los diferentes compuestos estudiados: el primer paso consiste en enfriar la muestra hasta 2 K sin campo magnético y a continuación medir el efecto del calentamiento en la magnetización. Los resultados de esta medida se conocen como valores ZFC (Zero Field Cooling). Posteriormente, se aplica un campo magnético de valor constante y la muestra se enfría a 2 K. De nuevo, se vuelve a medir como varía la magnetización de la muestra con la temperatura al calentarla. Los resultados, así obtenidos, corresponden con los datos FC (Field Cooling). La susceptibilidad magnética χ se ha calculado a partir de la relación entre la magnetización y el campo magnético aplicado (M/H) por mol.

Como veremos, la representación directa de la susceptibilidad magnética permite la determinación de la temperatura de transición superconductora así como la cuantificación de las fracciones Meissner y de apantallamiento cuando se aplican campos de 20 Oe (se evita, así, superar el campo crítico que suprime la superconductividad). La representación inversa de la susceptibilidad magnética (χ) con respecto a la tempaeratura da información muy útil para calcular la susceptibilidad paramagnética del material. De esta manera, se pueden extraer las constantes de Curie-Weiss (θ_{CW}) y el momento magnético efectivo (μ_{eff}) a partir del ajuste lineal de la inversa de la susceptibilidad con la temperatura cuando se trabaja a campos altos (>1000 Oe) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\frac{1}{\chi_{molar}} = \frac{8T}{\mu_{eff}^2} + \frac{8\theta_{CW}}{\mu_{eff}^2}$$

Por otro lado, en los materiales basados en Fe con orden magnético por encima de la temperatura ambiente estudiados en los capítulos 5 y 6, se han recogido ciclos de imanación para determinar el tipo de orden magnético. Para ello, se han realizado medidas de la dependencia de la magnetización con el campo magnético (entre -50000 Oe y 50000 Oe) a temperatura ambiente. A su vez, la determinación de la temperatura de orden magnético se ha realizado en un horno CS-3 perteneciente al CAI de Técnicas Físicas recogiendo datos de magnetización bajo un campo de 5 Oe durante el ciclo de enfriamiento entre 300 y 950 K.

3.2. Medidas de las propiedades eléctricas

Las medidas de las propiedades eléctricas se llevaron a cabo a través de medidas de resistencia a diferentes temperaturas. De nuevo, la necesidad de seleccionar diferentes intervalos de temperaturas dependiendo del material de estudio precisó utilizar dos equipos diferentes.

Las medidas de resistencia en los materiales basados en Cu se han realizado en un PPMS (Physical Properties Measurement System) Quantum Design instalado en el CAI de Técnicas Físicas usando el método convencional de las cuatro puntas en un intervalo de temperaturas entre 9 y 300 K.

Por otro lado, las medidas de resistencia a alta temperatura de los óxidos de Fe, se han llevado a cabo por medio de un Potenciostato/Galvanostato (AutolabPGStat 302N) por

el método de cuatro puntas en corriente continua y modo galvanostático: se aplica una corriente constante a través de la muestra con forma de barra y se mide la diferencia de potencial existente entre dos secciones interiores. Para el cálculo de la resistencia se ha recurrido a la ley de Ohm y teniendo en cuenta las características geométricas de la muestra se ha determinado la conductividad. Se han aplicado corrientes cada 3 mA, en el intervalo de corrientes entre 0 y 100 mA a una velocidad de 1 mA/s. Las barras se soportan sobre una celda de alúmina que contiene un termopar y está dotada de cuatro hilos de platino para conectar eléctricamente el equipo de medida con la muestra. La celda se introduce en un horno tubular abierto al aire en el que se han realizado las medidas en el intervalo de temperaturas entre 473 K y 1173 K.

3.3. Medidas de propiedades electroquímicas

La caracterización electroquímica de compuestos para electrodos de pilas de combustible tipo SOFC se realizó a través de espectroscopia de Impedancia Compleja (EI), la cual consiste en la aplicación de un campo eléctrico alterno sobre el sistema en estudio[35]. La interacción del campo eléctrico con el material depende de la frecuencia empleada. En general, a muy altas frecuencias predominan procesos de reorientación de momentos eléctricos dipolares mientras que a bajas frecuencias el movimiento a largo alcance de especies cargadas es el proceso dominante.

Por definición, la impedancia se define como la relación entre el voltaje aplicado y la intensidad que se genera. Como este voltaje es alterno, la impedancia es un número complejo que depende de la frecuencia y que puede ser descrito como:

$$Z(w) = \frac{V(w)}{I(w)} = Z'(w) + iZ''(w)$$

Los espectros de impedancia (Z´ vs Z´´), también denominados espectros de Nyquist, reflejan el comportamiento global del sistema y permiten separar los diferentes procesos físicos en función de la frecuencia.

En nuestro caso, se realizaron medidas de EI en celdas simétricas para calcular la resistencia de polarización catódica (R_p), definida como la suma de todos los procesos resistivos que tienen lugar en los electrodos. Cuando se emplean celdas simétricas, la resistencia de polarización obtenida de la intersección a alta y baja frecuencia de la impedancia con el eje de abscisas en el diagrama de Nyquist corresponde a la suma de

las resistencias de los dos electrodos. Por tanto, el valor de R_p debe ser dividido entre dos y multiplicado por el área de los electrodos obteniendo, así, la denominada resistencia de área específica (ASR-Area Specific Resistance).

Las celdas simétricas se han preparado por deposición del material de electrodos sobre ambas caras de una pastilla de electrolito $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ (CGO). Los electrodos se han preparado a partir de una mezcla del material de estudio y el propio electrolito (CGO) en proporción 70%:30% en peso, formándose una pasta por adición de un compuesto orgánico comercial (Decoflux). La deposición de los electrodos sobre ambas caras del electrolito se ha realizado de manera manual. Los electrodos se han fijado sobre el electrolito a una temperatura de 1173 K durante 3 horas. Finalmente, se deposita el colector de corriente basado en plata a 873 K durante 2 horas.

Las medidas de EI, puestas a punto en nuestro laboratorio, se han llevado a cabo usando un analizador de impedancia Solartron 1255 A con una interfase dieléctrica 1296 como el que se recoge en la **Figura 8**. Se han realizado medidas en aire con ciclos de calentamiento y enfriamiento entre 773 K y 973 K, en un intervalo de frecuencias de 0.1 Hz a 1 MHz y un voltaje de excitación de 50 mV. La adquisición de datos se ha realizado a través del programa "*SMaRT (Solartron Materials Research and Test Software)*".

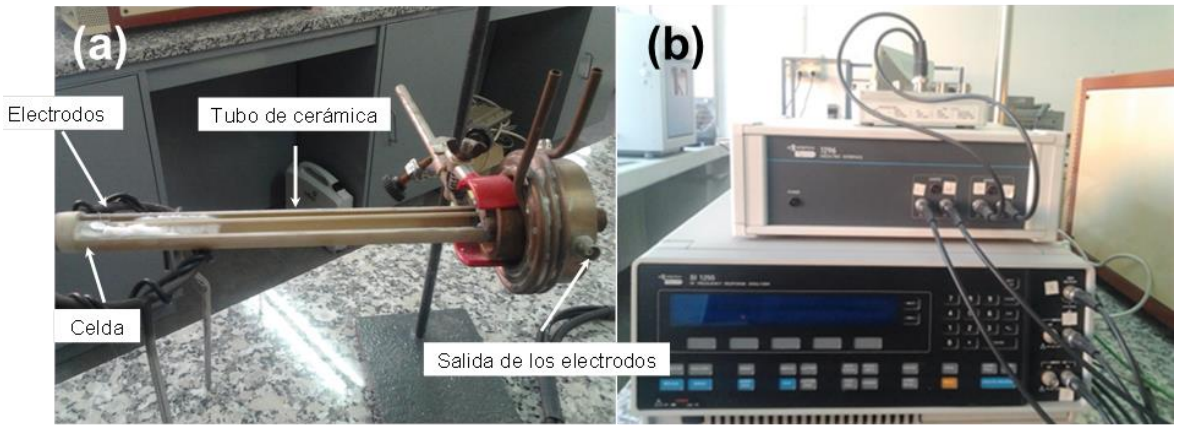

Figura 8. (a) Celda utilizada para las medidas de espectroscopia de impedancia indicando sus elementos más importantes. (b) Analizador de impedancia Solartron 1255 A (abajo) con una interfase dieléctrica 1296 (arriba).

4. TÉCNICAS ADICIONALES DE CARACTERIZACIÓN

4.1. Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (ATG) permite medir la variación de masa de una muestra en función de la temperatura y el tiempo en una atmósfera controlada. Por tanto, se trata de una técnica muy útil para evaluar la estabilidad térmica del compuesto en estudio. En nuestro caso, se utilizó para determinar la variación de contenido en oxígeno con la temperatura de diferentes óxidos.

Estos experimentos se han realizado en un aparato TA Instruments (modelo SDT Q600) instalado en el departamento de Química Inorgánica I (Universidad Complutense de Madrid). Los materiales se han calentado en un crisol de platino en atmósfera de aire hasta una temperatura de 1173 K con rampas de calentamiento y enfriamiento de 2.5 K min^{-1}.

4.2. Espectroscopia Mössbauer

La espectroscopia Mössbauer se basa en el efecto del mismo nombre, que consiste en la emisión y absorción de Rayos γ por los núcleos atómicos del compuesto sin pérdida de energía debida al retroceso nuclear[36]. Este fenómeno únicamente se produce en sólidos extensos, donde la pérdida de energía que tiene lugar por el retroceso de un núcleo atómico transmitida a toda la red cristalina durante la absorción puede ser despreciable frente a la energía absorbida. Aun así, no todos los átomos de la red emiten o absorben la radiación sin retroceso, sino sólo una parte designada por el factor de Lamb-Mössbauer[36–38]. Este factor es isotópicamente selectivo y entre los isótopos con un factor más elevado se encuentra el ^{57}Fe, con lo que materiales conteniendo este elemento son altamente susceptibles de ser medidos por esta técnica. La transición nuclear característica del isótopo ^{57}Fe tiene una energía de 14.4 keV. Además, al tratarse de un proceso resonante, la energía absorbida por la muestra tiene que coincidir con la energía emitida por la fuente, por lo que la esta, en principio, debe estar constituida por ^{57}Fe. Sin embargo, las fuentes convencionalmente utilizadas están constituidas por el isótopo radioactivo ^{57}Co, el cual, a través de un decaimiento beta, emite radiación gamma comparable en energía con la excitación nuclear del Fe.

Mediante el uso de espectroscopía Mössbauer, se puede obtener información del entorno de los átomos de Fe dentro de un sólido al sondear las energías asociadas a las

transiciones nucleares. El movimiento de la fuente alrededor de la muestra establece un pequeño intervalo de energías usando el efecto Doppler, lo cual permite detectar transiciones muy sutiles. De esta manera, se puede cuantificar la magnitud de las interacciones hiperfinas de los núcleos de ^{57}Fe del material de estudio. Estos niveles de energía del núcleo pueden estar afectados por su entorno; así, campos eléctricos y magnéticos experimentados por dicho núcleo pueden desplazar y desdoblar los niveles nucleares.

La espectroscopia Mössbauer permite obtener información electrónica, geométrica y magnética. En un espectro Mössbauer se representa la señal registrada por un detector apropiado en función de la velocidad de la fuente. Este espectro permite obtener la información en base a tres parámetros característicos: Desplazamiento Isomérico, Desdoblamiento Cuadrupolar y Campo Hiperfino[39].

- Desplazamiento Isomérico (IS – Isomer Shift): la señal registrada en el espectro experimenta un desplazamiento a mayores o menores velocidades en función de la densidad electrónica. De esta manera, aquellos compuestos con el hierro en un mayor estado de oxidación y por tanto mayor carga efectiva al nivel del núcleo presentarán valores IS menores.
- Desdoblamiento Cuadrupolar (QS – Quadrupolar Splitting): la señal puede desdoblarse si existe una densidad electrónica no simétrica alrededor del núcleo que genera un gradiente en el campo eléctrico. Normalmente, entornos octaédricos regulares, con la carga electrónica distribuida esféricamente, no producen un desdoblamiento de la señal ($QS \sim 0$) mientras que entornos octaédricos no regulares o con menor número de coordinación inducen el desdoblamiento ($QS \neq 0$).
- Campo Hiperfino (HF – Hyperfine Field): La señal puede desdoblarse en seis líneas debido al efecto Zeeman cuando los átomos de Fe se encuentran ordenados magnéticamente dentro de la estructura. La aplicación de campos magnéticos externos permite interpretar el tipo de orden magnético en función de la variación de las diferentes líneas.

En nuestro caso, se ha recurrido a la espectroscopía Mössbauer para caracterizar los estados de oxidación de los átomos de Fe, así como para estudiar el estado magnético de los compuestos recogidos en los capítulos 5 y 6. Se ha utilizado el espectrómetro

Mössbauer instalado en el Institute for Chemical Research de la Universidad de Kioto. Las medidas se han realizado a temperatura ambiente utilizando la fuente de radiación ^{57}Co y en modo transmisión con un espectrómetro de aceleración constante. El modo transmisión implica que los Rayos γ emitidos por el conjunto total de átomos de Fe se transmiten a lo largo de toda la muestra para llegar al detector. Por tanto, se requieren muestras suficientemente delgadas para evitar la total absorción de Rayos γ por la propia muestra. Para ello, se colocan entre 50 y 100 mg de muestra finamente depositada entre dos láminas de Aluminio (transparente a los Rayos γ). La escala de velocidad y los valores de IS se determinan en función del patrón α-Fe a temperatura ambiente. Para determinar los valores de IS, QS y HF, las distintas componentes que dan lugar a la señal registrada se han ajustado por medio de funciones Lorentzianas usando el método estándar de mínimos cuadrados.

5. REFERENCIAS

1. Moulson, A. J. & Herbert, J. M. *Electroceramics : materials, properties, applications*. (Wiley, 2003).

2. Segal, D. Chemical synthesis of ceramic materials. *J. Mater. Chem.* **7**, 1297–1305 (1997).

3. Bozovic, I., Logvenov, G., Belca, I., Narimbetov, B. & Sveklo, I. Epitaxial Strain and Superconductivity in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ Thin Films . *Phys. Rev. Lett.* **89**, 4–7 (2002).

4. Leng, X. & Božović, I. Controlling Superconductivity in $La_{2-x}Sr_xCuO_{4+\delta}$ by Ozone and Vacuum Annealing. *J. Supercond. Nov. Magn.* **28**, 71–74 (2014).

5. Hayashi, N. *et al.* $BaFeO_3$: A ferromagnetic iron oxide. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **50**, 12547–12550 (2011).

6. Hosaka, Y. *et al.* Two-Dimensional Charge Disproportionation of the Unusual High Valence State Fe^{4+} in a Layered Double Perovskite. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 7468–7473 (2015).

7. Guo, H. *et al.* 2:1 Charge disproportionation in perovskite-structure oxide $La_{1/3}Ca_{2/3}FeO_3$ with unusually-high-valence $Fe^{3.67+}$. *J. Solid State Chem.* **246**, 199–202 (2017).

8. Guo, H. *et al.* Two Charge Ordering Patterns in the Topochemically Synthesized Layer-Structured Perovskite $LaCa_2 Fe_3O_9$ with Unusually High Valence $Fe^{3.67+}$. *Inorg. Chem.* **56**, 3695–3701 (2017).

9. Laboratorio Complutense de Altas Presiones. https://www.ucm.es/labcoap/.

10. Centros de Apoyo a la Investigación (CAI) e Instalación Científico Tecnológica Singular (ICTS). https://www.ucm.es/cais?cai=2&det=re&s=1.

11. ESRF: A Brilliant Light for Science. https://www.esrf.eu/

12. SPring-8. https://www.spring8.or.jp/

13. National Synchrothron Radiation Research Center. https://www.nsrrc.org.tw/chinese/index.aspx.

14. Rodriguez-Carvajal, J. Structural Analysis from Powder Diffraction Data The Rietveld Method. *Ec. Themat. Cristallogr. neutrons* **418**, 73–95 (1997).

15. McCusker, L. B. *et al.* Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Crystallogr.* **32,** 36–50 (1999).

16. Rodriguez-Carvajal, J.. An introduction to the program FullProf 2000.

17. Carter, C. Transmission electron microscopy: a textbook for materials science. Spectrometry. (Springer, 2009).

18. Australian Microscopy & Microanalysis Research Facility.: http://ammrf.org.au/.

19. Brydson, R. *Aberration-Corrected Analytical Transmission Electron Microscopy*. (Wiley CH, 2011).

20. Krivanek, O. L., Dellby, N. & Lupini, A. R. Towards sub-Å electron beams. *Ultramicroscopy* **78**, 1–11 (1999).

21. Findlay, S. D., Kohno, Y., Cardamone, L. A., Ikuhara, Y. & Shibata, N. Enhanced light element imaging in atomic resolution scanning transmission electron microscopy. *Ultramicroscopy* **136,** 31–41 (2014).

22. Ishikawa, I. *et al.* Development of a 200kV Atomic Resolution Analytical

Electron Microscope. *Microsc. Microanal.* **15,** 188–189 (2009).

23. Kotaka, Y. Direct visualization method of the atomic structure of light and heavy atoms with double-detector C_s -corrected scanning transmission electron microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **101,** 133107 (2012).

24. JEOL Ltd. https://www.jeol.co.jp/en/.

25. Egerton, R. F. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. (Springer US, 2011).

26. Pennycook, S. J. & Nellist, P. D. (Peter D. *Scanning transmission electron microscopy : imaging and analysis*. (Springer, 2011).

27. Tan, H., Verbeeck, J., Abakumov, A. & Van Tendeloo, G. Oxidation state and chemical shift investigation in transition metal oxides by EELS. *Ultramicroscopy* **116,** 24–33 (2012).

28. Schmid, H. K. & Mader, W. Oxidation states of Mn and Fe in various compound oxide systems. *Micron* **37,** 426–432 (2006).

29. Grigoraviciute, I. *et* . *al*. Electronic Structures, Hole-Doping, and Superconductivity of the s = 1, 2, 3, and 4 Members of the (Cu,Mo)-12s2 Homologous Series of Superconductive Copper. *J. Am. Chem. Soc.* **132,** 832-841(2010)

30. Fink, J. *et al.* Electron energy-loss and x-ray absorption spectroscopy of cuprate superconductors and related compounds. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **66,** 395–452 (1994).

31. Sears, V. F. Neutron scattering lengths and cross sections. *Neutron News* **3**, 26–37 (1992).

32. ILL Neutrons for Society. Available at: https://www.ill.eu/.

33. Rodríguez-Carvajal, J. *BasIreps A program for calculating irreducible representation of little groups and basis functions of polar and axial vector properties*. (Program Included in FullProf Suite, 2011)

34. Ritter, C. Neutrons Not Entitled to Retire at the Age of 60: More than Ever

Needed to Reveal Magnetic Structures. *Solid State Phenom.* **170**, 263–269 (2011).

35. Barsoukov, E. & Macdonald, J. R. *Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications*.

36. Mössbauer, R. L. Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir191. *Zeitschrift für Phys.* **151**, 124–143 (1958).

37. Lamb, W. E. Capture of Neutrons by Atoms in a Crystal. *Phys. Rev.* **55**, 190–197 (1939).

38. Tzara, C. Diffusion des photons sur les atomes et les noyaux dans les cristaux. *J. Phys. le Radium* **22**, 303–307 (1961).

39. Gutlich, P. B. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: fundamentals and applications.* (Springer, 2016).

III. Resultados y discusión

Efecto de la composición catiónica sobre las propiedades superconductoras del sistema: $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TRCu_2O_{7+\delta}$ (TR = Pr, Nd, Gd, Tm e Yb)

1. INTRODUCCIÓN

Ciertos óxidos superconductores con estructura derivada de la perovskita como el $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ (YBCO), en los que el orden laminar entre Y y Ba permite separar el bloque superconductor de la región de reserva de carga, pueden servir como punto de partida para preparar materiales superconductores que admitan altos niveles de dopado. La sustitución parcial del Cu, en las zonas de reserva de carga, por otros metales de transición (MT) que puedan adoptar diferentes estados de oxidación en procesos de óxido-reducción, como Ti, V, Cr, Fe, Co, Nb, Mo, W, Rh, Re o Ir[1–3], es una de las principales estrategias en la búsqueda de estados de oxidación más elevados para el Cu. Se obtienen así los compuestos denominados MT-1212 con fórmula general$MT_xCu_{1-x}AT_2TRCu_2O_{7+\delta}$ (AT = Ba, Sr y TR = lantánidos). En ellos, metales de transición en sus estados de oxidación más elevados pueden dar lugar a una mayor creación de huecos dentro de los bloques de reserva de carga, que, eventualmente, sean transferidos a los planos CuO_2. Entre los MT, el Mo se erige como uno de los candidatos adecuados en este tipo de sistemas debido a su capacidad para adoptar diferentes estados formales de oxidación elevados, en particular IV, V y VI en óxidos.

La mayor flexibilidad del $YSr_2Cu_3O_{7+\delta}$ con respecto al $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ para la sustitución del Cu por Mo en la zona de reserva de carga a presión ambiente, permite ampliar el margen de composición de esas disoluciones sólidas. Mientras que inicialmente se reportó la posibilidad de una sustitución total Cu-Mo en el óxido no estequiométrico $Mo_xCu_{1-x}Sr_2YCu_2O_{7+\delta}$, mediante síntesis a presión ambiente[4,5], estudios posteriores demuestran que el límite de solubilidad se sitúa en $x \approx 0.3$[6], lo que da lugar al sistema de fórmula general $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TRCu_2O_{7+\delta}$. Este sistema puede ser sintetizado con todas las tierras raras excepto La, Ce y Lu[7]. Cabe señalar que hemos logrado sintetizar, en condiciones de alta presión y alta temperatura, el compuesto con Lu que será objeto de un estudio posterior.

La estructura de los compuestos de fórmula general $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TRCu_2O_{7+\delta}$ (**Figura 1**) consiste en una superestructura de orden 3 derivada de la estructura perovskita resultante del orden laminar entre los iones TR^{3+} y Sr^{2+} en la secuencia Sr-TR-Sr y con dos geometrías diferentes para los cationes B: una de ellas piramidal-cuadrada en la que únicamente se colocan átomos de Cu, que, al igual que en el YBCO contiene como planos basales, los planos superconductores CuO_2, mientras que la otra es una

coordinación variable para Mo y Cu en las zonas de reserva de carga (en la Figura se le ha representado en coordinación octaédrica). La presencia de Mo en estas regiones con un mayor estado de oxidación que el Cu resulta en contenidos en oxígeno superiores a 7, a diferencia del YBCO. El desorden entre Mo y Cu junto con la diferente coordinación para ambos cationes origina compuestos no-estequiométricos o, en algunos casos, con un orden de vacantes de corto alcance[8]. Como veremos, la incorporación de huecos en la estructura electrónica con la oxidación del compuesto lleva asociada una interesante evolución de la estructura cristalina, con la modificación de tres distancias características: la distancia apical y las distancias inter- e intra-bicapa indicadas en la **Figura 1**.

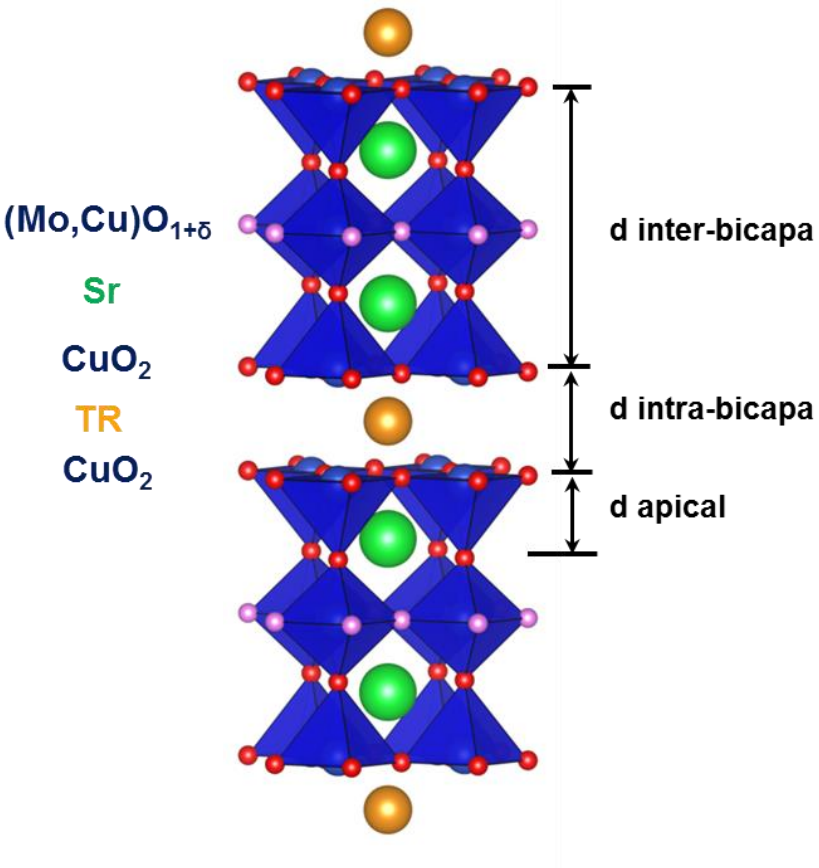

Figura 1. Representación de la estructura cristalina de los óxidos del sistema $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TRCu_2O_{7+\delta}$. Los átomos de TR (en amarillo) ocupan los sitios A con coordinación 8, los átomos de Ba (verde) ocupan los sitios A cubo-octédricos y existen dos sitios diferentes para los cationes *B*: uno con coordinación piramidal de base cuadrada ocupado únicamente por Cu y el otro con coordinación *pseudo*-octaédrica ocupado por Mo y Cu. En rojo se indican los oxígenos y en rosa los sitios de oxígenos que incluyen vacantes aniónicas. La imagen recoge también las distancias apical, intra- e inter-bicapa.

La aparición de la superconductividad en este sistema está marcada por ciertas peculiaridades al compararlo con otros cupratos bicapa derivados del YBCO. Es conocido que los compuestos de Nd (y también los de Pr) no presentan superconductividad en las condiciones de óxidación-reducción utilizadas hasta el momento[7]. No obstante, este hecho no ha sido acompañado de una clara justificación puesto que en principio, se debería esperar que la introducción de tierras raras de mayor tamaño obligara a aumentar la distancia intra-bicapa disminuyendo, así, la distancia inter-bicapa y favoreciendo el aumento de la temperatura crítica T_C. Por otro lado, aquellos compuestos de TR menores, como Y y Er, no son superconductores al ser preparados al aire sino que requieren condiciones oxidantes para manifestar la superconductividad[6,9]. En todo caso, no se ha observado hasta ahora una tendencia clara de la variación de T_C con el tamaño de la tierra rara en los compuestos del sistema, aunque la supresión de la superconductividad en los que contienen las tierras raras de mayor tamaño (Pr y Nd) sugiere su influencia y establece un interesante campo por explorar.

En el presente capítulo, presentamos el estudio del efecto de la composición catiónica, en particular de la tierra rara, en las propiedades superconductoras del sistema $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TRCu_2O_{7+\delta}$ (TR = Pr, Nd, Gd, Tm e Yb), haciendo especial énfasis en la evolución estructural concomitante[10]. Los cationes TR escogidos con índice de coordinación VIII dentro de esta estructura pueden ser clasificados en tres grupos: Yb y Tm, que pueden ser considerados como cationes *pequeños*, (Yb^{3+}: r = 98.5 pm, Tm^{3+}: r = 99.4 pm), Nd y Pr como *grandes* (Nd^{3+}: r = 110.9 pm, Pr^{3+}: r = 112.6 pm) y ocupando el Gd el grupo *de tamaño medio* (Gd^{3+}: r = 105.3 pm)[11].

2. SÍNTESIS, OXIDACIÓN Y CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR

Los compuestos policristalinos de fórmula $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TRCu_2O_{7+\delta}$ (TR = Pr, Nd, Gd, Tm e Yb), denominados **OS** (Original Samples), han sido preparados por el método cerámico convencional utilizando como materiales de partida Pr_6O_{11} (Aldrich 99.9%), Nd_2O_3 (Aldrich 99.9%), Gd_2O_3 (Aldrich 99.99%), Tm_2O_3 (Aldrich 99.9%), Yb_2O_3 (Aldrich 99.9%), CuO (Aldrich 99.9999%), $SrCO_3$ (Aldrich 99.9%) y Mo (Aldrich 99.99%). Cabe mencionar que antes de mezclarlos, es necesario un tratamiento térmico previo de los carbonatos a 623 K para evitar la humedad y otro en el caso de los óxidos de tierras raras a 1173 K con objeto de evitar la formación de $TR(OH)_3$ y carbonatos. Se

han realizado tres tratamientos térmicos sucesivos de 18 horas a 1273 K en aire con moliendas intermedias; el compuesto de Yb se calentó a 1248 K durante el mismo tiempo. Los diagramas de PXRD obtenidos para todos estos compuestos, excepto el del compuesto de Yb, son característicos de una única fase con una superestructura triple relacionada con la estructura perovskita (**Figura 2**). En el difractograma del compuesto de Yb, se observó la formación de $Yb_2Cu_2O_5$ como fase secundaria en una cantidad en torno a ~ 3%.

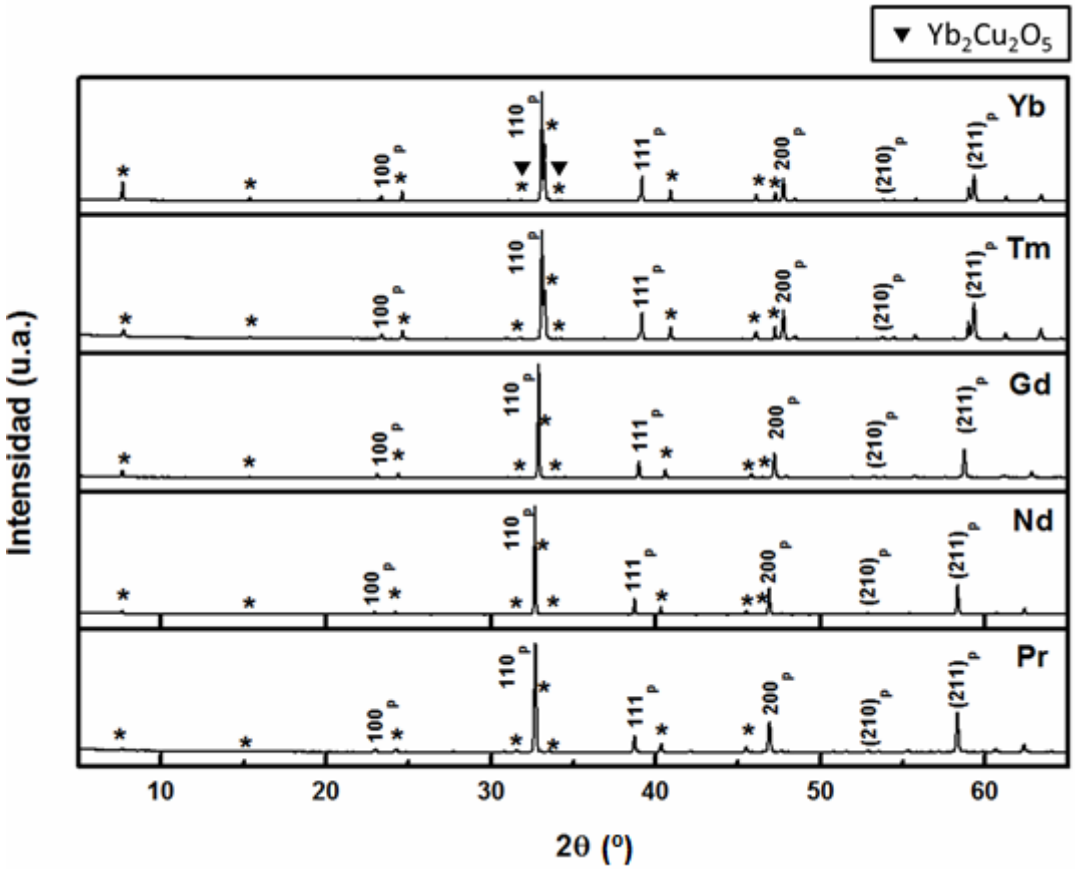

Figura 2. Diagramas de PXRD de los compuestos de fórmula general $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TRCu_2O_{7+\delta}$ (TR = Pr, Nd, Gd, Tm e Yb) sintetizados al aire. Las reflexiones correspondientes a la estructura perovskita cúbica se indican con sus correspondientes índices de Miller. Las reflexiones asociadas a la superestructura triple se señalan con asteriscos. Las flechas negras indican las reflexiones relacionadas con la fase secundaria de fórmula $Yb_2Cu_2O_5$.

Los compuestos **OS** fueron oxidados por medio de una corriente de oxígeno conteniendo ozono (10 % en volumen) a 473 K durante 24 horas en un horno tubular; muestras denominadas **OOS** (Ozone-Oxidized Samples).

3. PROPIEDADES DE TRANSPORTE: ESTUDIO MAGNÉTICO Y ELÉCTRICO

Los valores de la T_C de estos compuestos, preparados en las distintas condiciones de oxidación se han determinado, inicialmente, a través de medidas de susceptibilidad magnética. En las **Figuras 3a – e** se representa la variación de susceptibilidad magnética molar con la temperatura de todos los compuestos sintetizados al aire (OS) y oxidados posteriormente en ozono (OOS).

De estas medidas se deduce que ninguno de los compuestos OS presenta superconductividad por encima de 2 K. Aún así, estos datos evidencian diferencias significativas entre los distintos compuestos. Se obtienen curvas reversibles de la variación de la susceptibilidad con la temperatura sin y con campo (ZFC-FC) para los compuestos de Pr, Nd y Gd. En el caso del óxido de Tm tiene lugar una subida pronunciada a ~ 20 K en las curvas ZFC-FC, que se asocia con el comportamiento de vidrio de espín [12]. En el caso del compuesto con Yb, se observa irreversibilidad entre las curvas ZFC-FC a ~ 8 K, que podría estar relacionada con la segunda transición magnética de la fase secundaria $Yb_2Cu_2O_5$ [13]. Sin embargo, la primera transición AFM a ~ 15 K característica de $Yb_2Cu_2O_5$ no se observa. Esto sugiere pues que la anomalía detectada ha de atribuirse a la presencia de Mo^{5+} cuyos espines estarían mejor alineados en el modo FC en $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2YbCu_2O_{7.51}$ como ya ocurría en $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2YCu_2O_{7+\delta}$[6].

Por otro lado, el ajuste de Curie-Weiss de el inverso de las curvas de susceptibilidad obtenidas enfriando en un campo de 1000 Oe (FC) en función de la temperatura (**Figura 4**) para los compuestos OS en el régimen paramagnético, da lugar a valores ligeramente superiores, aunque muy cercanos, al momento magnético esperado para la correspondiente TR una vez se ha sustraído el término de la susceptibilidad del Cu independiente de la temperatura (**Tabla 1**). Esto sugiere la presencia de una pequeña cantidad de Mo^{5+}. Por su parte, el valor negativo de la temperatura de Curie-Weiss, θ, indica el comportamiento antiferromagnético (AFM) de las interacciones de espín.

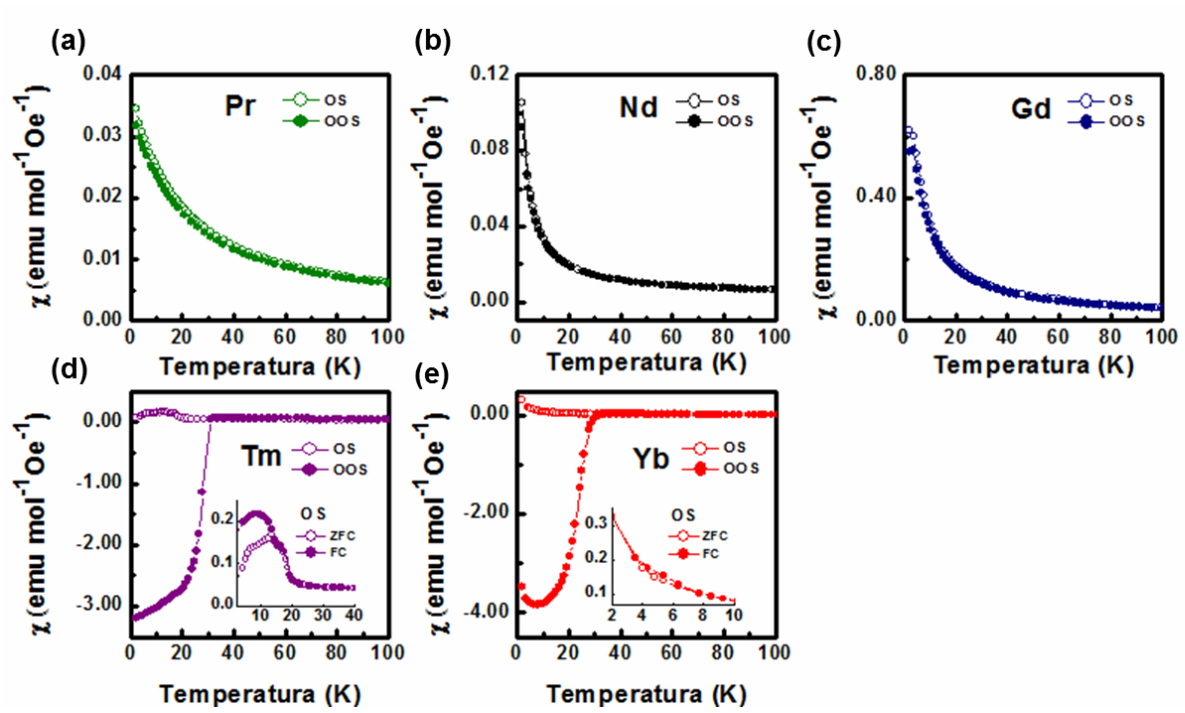

Figura 3. Curvas ZFC de susceptibilidad magnética bajo un campo de 20 Oe en función de la temperatura para los compuestos OS y OOS de Pr (**a**), Nd (**b**), Gd (**c**), Tm (**d**) e Yb (**e**). Para los compuestos OS de Tm e Yb se resaltan las curvas ZFC-FC a bajas temperaturas.

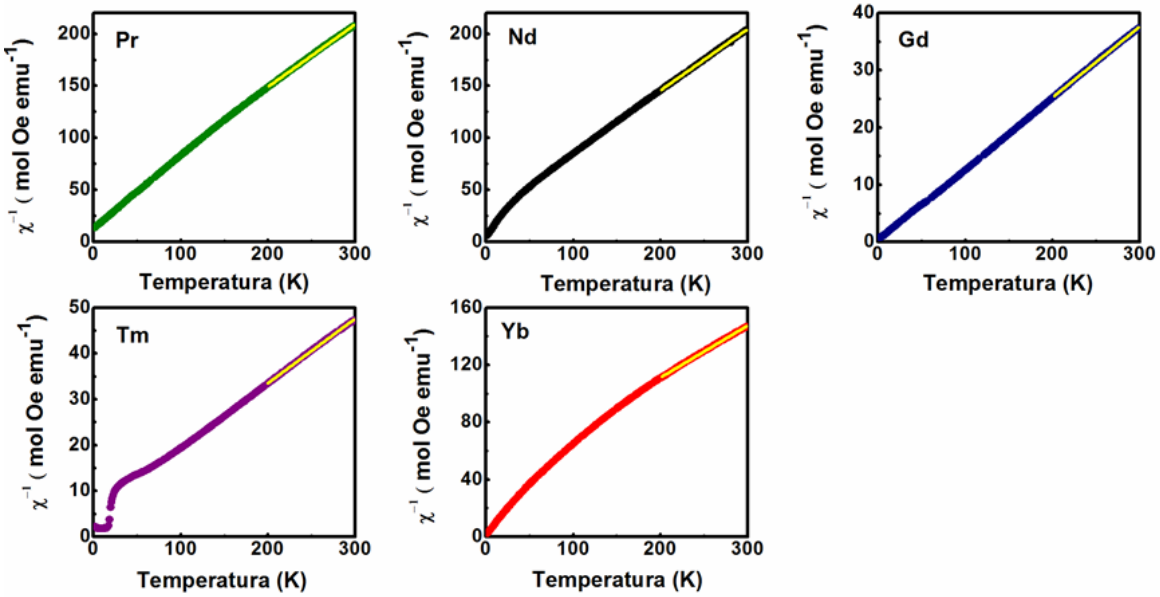

Figura 4. Valores del inverso de la susceptibilidad magnética, curva FC obtenida a 1000 Oe, de los compuestos OS de Pr (verde), Nd (negro), Gd (azul), Tm (morado) e Yb (rojo). La línea amarilla indica el ajuste de Curie-Weiss en la región paramagnética.

Tabla 1. Temperaturas (θ) y constantes (C) de Curie-Weiss**,** así como valores de los momentos magnéticos (μ exp) extraídos del ajuste lineal del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para los compuestos OS. Así mismo, se incluyen los momentos teóricos (μ TR**)** de las diferentes tierras raras.

	Θ (K)	**C (emu K mol^{-1}Oe^{-1})**	**μ exp(μB)**	**μ TR(μB)**
Pr	-43.63	1.69	3.67	3.58
Nd	-50.55	1.77	3.76	3.62
Gd	-3.29	8.06	8.03	7.94
Tm	-35.60	7.02	7.70	7.57
Yb	-110.54	2.85	4.78	4.53

Tras la oxidación en ozono, los compuestos de Tm e Yb se hacen superconductores por debajo de una T_C ~ 32 K, mientras que el resto de compuestos no presentan señal diamagnética por encima de 2 K, como se observa en la **Figura 3**.

La dependencia de la resistividad eléctrica con la temperatura se recoge en la **Figura 5**. Puede observarse que, aunque los compuestos de TR más grandes (Pr y Nd) no presentan superconductividad, sus propiedades de transporte se modifican notablemente con la oxidación en ozono; los compuestos OS presentan un comportamiento aislante en todo el intervalo de temperaturas mientras que los OOS experimentan una transición metal-aislante por debajo de ~ 170 K. Por su parte, el compuesto de Gd oxidado en ozono, presenta una abrupta caída de la resistividad por debajo de ~ 17 K. Cabe señalar que, la superconductividad en este compuesto sólo puede ser observada en el comportamiento resistivo y no en el estado diamagnético debido a la contribución magnética del propio Gd[14]. Para los compuestos de Tm e Yb oxidados en ozono, se puede observar la transición superconductora por debajo de ~ 32 K tanto en la susceptibilidad magnética como en la resistividad eléctrica.

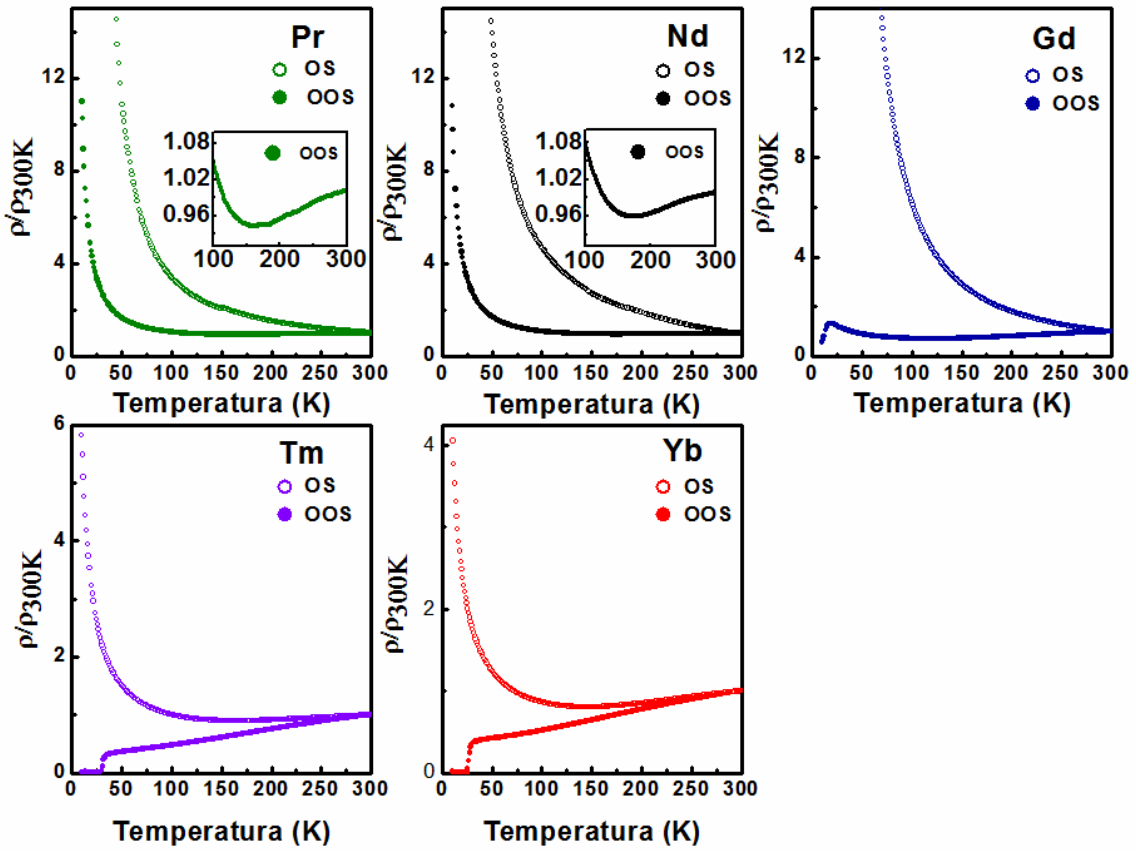

Figura 5. Curva normalizada de la resistividad en función de la temperatura de los compuestos OS y OOS de Pr (verde), Nd (negro), Gd (azul), Tm (morado) e Yb (rojo). Se resalta la transición metal-aislante a 170 K para los compuestos OOS de Pr y Nd.

En la **Tabla 2** se recogen los valores de T_C para cada uno de los óxidos OOS determinados a partir de los datos de magnetismo y resistividad. A tenor de estos resultados se observa una destacada influencia sistemática de la tierra rara en las propiedades superconductoras del sistema $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TRCu_2O_{7+\delta}$. La T_C aumenta al disminuir el tamaño del catión de TR del compuesto.

Tabla 2. Valores de T_C para cada uno de los óxidos OOS del sistema $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TRCu_2O_{7+\delta}$ (TR = Pr, Nd, Gd, Tm e Yb) determinados a partir de los datos de magnetismo y resistividad.

	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Gd^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}
T_C **(K)**	0	0	17	32	32

4. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

4.1. SAED y HRTEM

Tras el estudio por difracción de rayos X ya referido, la caracterización microestructural se ha iniciado a través del análisis de los datos de difracción de electrones y microscopía electrónica de transmisión. En la **Figura 6** se presentan los diagramas de SAED a lo largo de los ejes de zona $[001]_p$, $[100]_p$ y $[1\text{-}10]_p$ y la imagen de HRTEM a lo largo del eje de zona $[100]_p$ de un cristal del compuesto OS de Tm. Los diagramas SAED se han indexado en base a la estructura de la perovskita cúbica. Los diagramas a lo largo de los ejes de zona $[001]_p$ y $[1\text{-}10]_p$ reflejan la ausencia de reflexiones asociadas a la inclinación de los octaedros[15]. Al girar el cristal a lo largo del eje de zona $[100]_p$, el diagrama presenta reflexiones de superestructura a $G_p \pm 1/3\ (001)_p^*$ características de una periodicidad $3a_p$ a lo largo de la dirección $[001]_p$. La correspondiente imagen de HRTEM también muestra diferencias de contraste asociadas a la periodicidad $3a_p$ a lo largo de la dirección $[001]_p$. La estructura cristalina proyectada a lo largo del eje de zona $[100]_p$ coincide con la periodicidad de la imagen. Así pues, la combinación de los diagramas de SAED a lo largo de los diferentes ejes de zona, junto con la imagen de HRTEM, confirman que la estructura cristalina del compuesto posee una superestructura relacionada con la de la perovskita con una celda unidad tetragonal $a_p \times a_p \times 3a_p$, similar a la de la estructura del YBaCuO. Por otro lado, no se observan otros efectos de orden parcial o en dominios ni defectos microestructurales (**Figura 6**). Todos los compuestos del sistema $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TRCu_2O_{7+\delta}$ presentan similares diagramas de SAED y análogas imágenes de HRTEM a las presentadas para el compuesto de Tm.

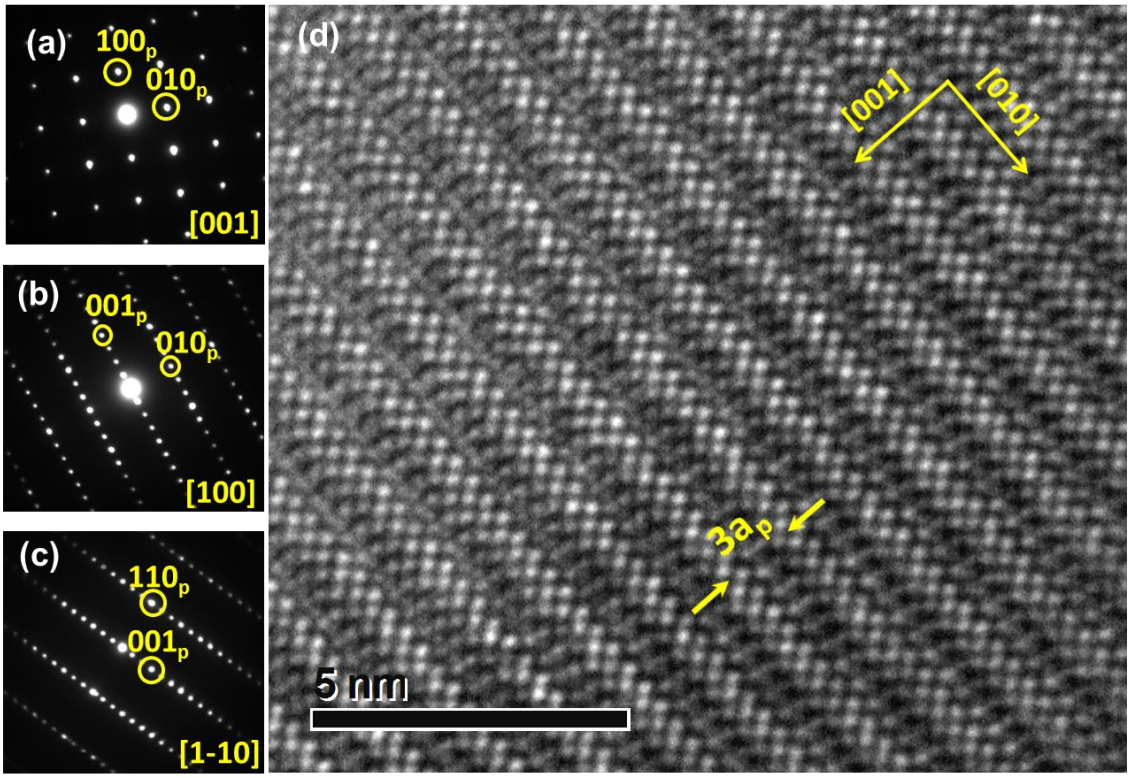

Figura 6. Diagramas experimentales de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) de un cristal del compuesto OS de $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TmCu_2O_{7+\delta}$ a lo largo de los ejes de zona $[001]_p$ (a), $[100]_p$ (b) y $[1\text{-}10]_p$ (c). Los diagramas se han indexado en base a la estructura de la perovskita cúbica. (d) Imagen de HRTEM experimental de un cristal a lo largo del eje de zona $[001]_p$.

4.2. HAADF-STEM y ABF-STEM

Con objeto de profundizar en posibles diferencias en la estructura cristalina de los compuestos que presentan superconductividad con aquellos que no la presentan, se han realizado experimentos de STEM en sus modos HAADF y ABF. Las imágenes de HAADF-STEM, pueden aportar información a nivel atómico acerca de la localización de los diferentes átomos dentro de la estructura. La **Figura 7a** recoge las imágenes correspondientes a los compuestos OS de Nd y Tm a lo largo del eje de zona $[010]_p$. Dichas imágenes confirman que las diferencias de contraste observadas correspondientes a la superestructura $3a_p$ a lo largo de la dirección $[001]_p$ están asociadas con el ordenamiento catiónico Sr/TR. El perfil de intensidad de contraste realizado en una línea de columnas de átomos de TR y Sr a lo largo de la dirección $[001]_p$ muestra dos líneas de máximos de menor intensidad que asignamos a las columnas de Sr separadas por otra con mayor intensidad asignada a las columnas de TR. Sin embargo, al comparar las imágenes de HAADF a lo largo del eje de zona $[010]_p$

para los compuestos OS de Nd y Tm, estos perfiles de intensidad de contraste revelan diferencias en las columnas de átomos Sr-RE-Sr. La menor diferencia de intensidad entre las columnas de átomos de Sr y RE en el compuesto de Nd comparado con el de Tm puede asociarse con cierto desorden tipo anti-sitio entre Nd y Sr, que será confirmado posteriormente con el refinamiento de la estructura mediante SXRD y NPD.

Con respecto a los cationes B, a partir del análisis del perfil de intensidad de contraste a lo largo de la dirección $[001]_p$ no podemos asignar los dos sitios diferentes esperados para los cationes de Mo y Cu, puesto que la imagen de HAADF no muestra diferencia de contraste entre estas dos posiciones debido a la pequeña cantidad de Mo en las zonas de reserva de carga y su distribución desordenada en relación con el Cu. Por otro lado, como se muestra en la **Figura 7b**, el perfil de intensidad de contraste en una línea de columnas de átomos B a lo largo de la dirección $[001]_p$, revela dos distancias entre las columnas de átomos Cu(2)-Cu(2) en ambos óxidos, una menor distancia intra-bicapa (0.32 nm para el compuesto de Tm y 0.35 nm para el compuesto de Nd) a expensas de una mayor distancia Cu(2)-Cu/Mo(1) (0.42 nm para el compuesto de Tm y 0.40 nm para el compuesto de Nd expresada como la mitad de la distancia inter-bicapa).

Con objeto de visualizar la subred aniónica en estos compuestos, se han tomado imágenes de ABF-STEM. La **Figura 8** representa la imagen de ABF a lo largo del eje de zona $[010]_p$ de un cristal del compuesto OS-Nd. En la imagen se observan dos tipos de coordinaciones de oxígeno para los átomos de las posiciones B y por tanto dos posiciones diferentes, presumiblemente de Cu y de Cu/Mo. Hay átomos B (posiblemente sólo Cu) que tienen una coordinación piramidal (tres columnas de átomos de oxígeno se visualizan rodeando a columnas de átomos de Cu). Por otro lado, sólo dos columnas de oxígeno a lo largo de la dirección $[001]_p$ se observan claramente alrededor de las posiciones B (de Cu/Mo) mientras que la intensidad de las columnas de oxígeno a lo largo de la dirección $[100]_p$ (indicadas en rosa) es muy baja, lo que indica que si el poliedro de coordinación de estos átomos B es un octaedro, estará muy distorsionado y con una importante acumulación de vacantes aniónicas. La presencia de Mo en, presumiblemente, una coordinación octaédrica y la mayoría de átomos de Cu en una coordinación menor, ambos distribuidos al azar, resultaría pues en una distribución no homogénea -desorden- de los oxígenos en esta área.

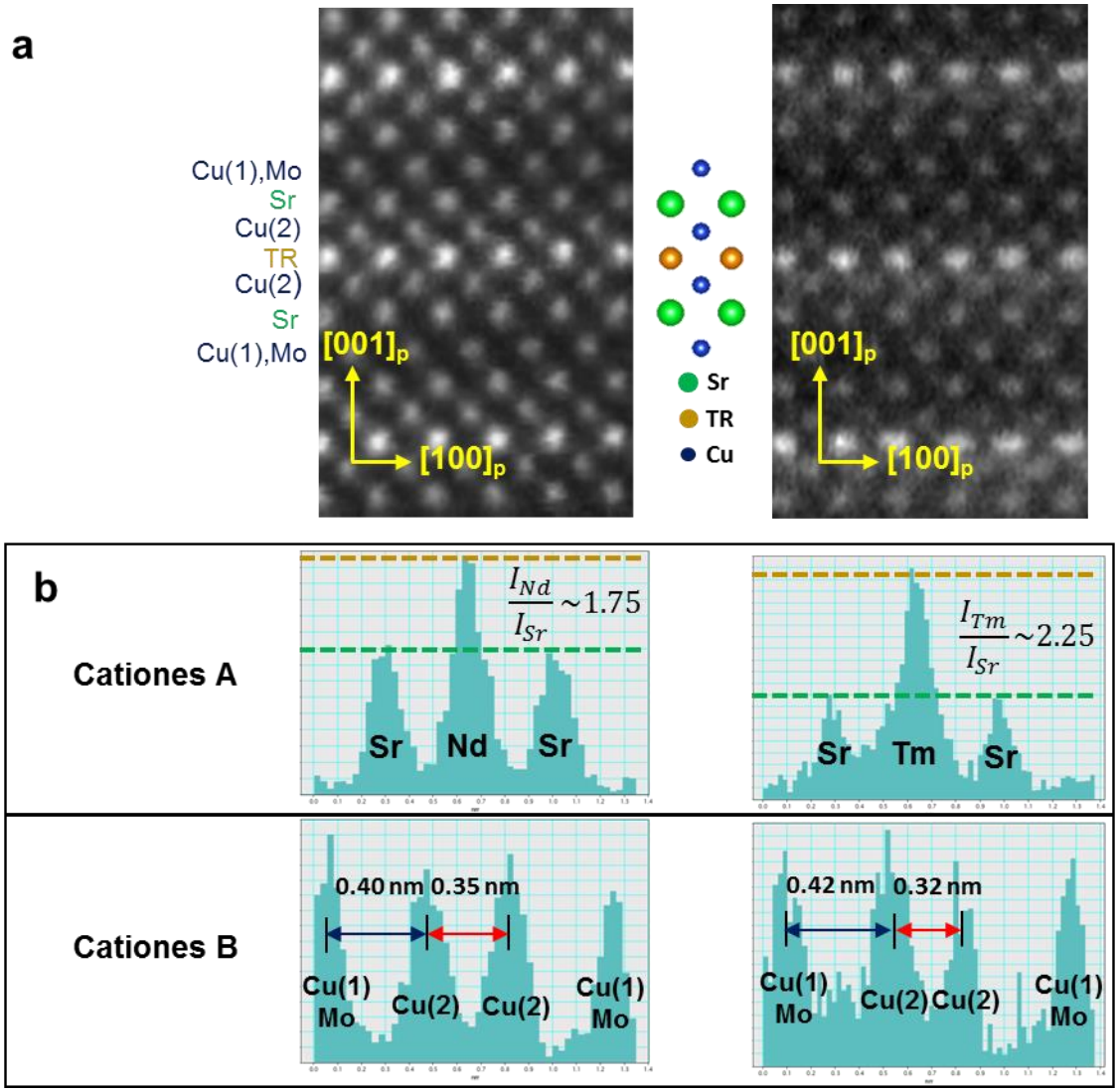

Figura 7. (a) Imágenes de HAADF-STEM de cristales de los compuestos OS de Nd (izquierda) y Tm (derecha) a lo largo del eje de zona $[010]_p$. Las columnas de átomos de Sr se indican en verde, las de RE en amarillo, y las columnas con sólo Cu ó Mo y Cu en azul. (b) Perfiles de intensidad de contraste realizados en una línea de columnas de átomos de TR y Sr a lo largo de la dirección $[001]_p$. Las distancias intra- e inter-bicapa en ambos compuestos se indican con flechas rojas y azules, respectivamente.

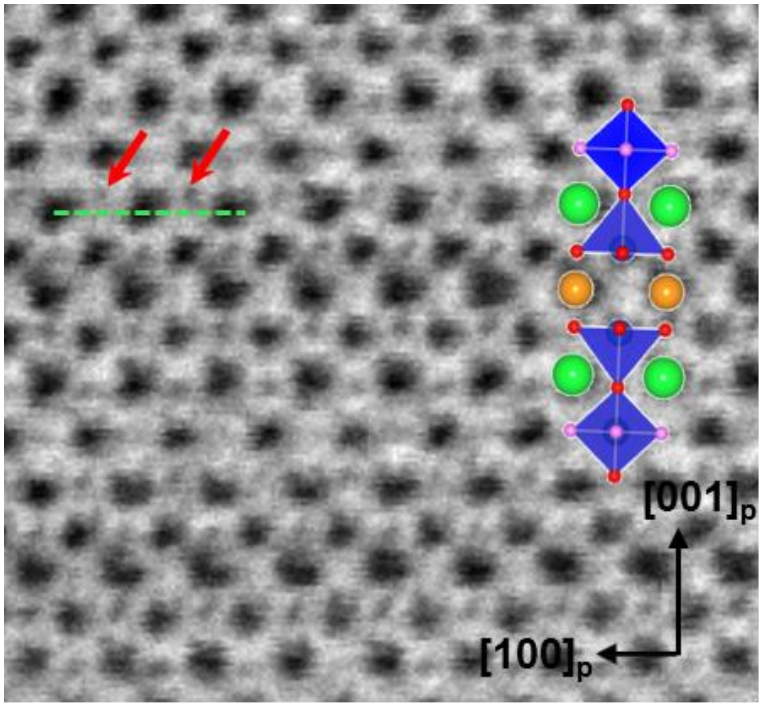

Figura 8. Imagen ABF-STEM de un cristal del compuesto OS de $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2NdCu_2O_{7+\delta}$ a lo largo del eje de zona $[010]_p$. Las columnas de átomos de Tm se representan en amarillo, las columnas de átomos de Ba en verde y el Mo y Cu en azul. La línea horizontal verde indica la posición de las columnas de átomos de Ba y las flechas rojas la posición de los oxígenos apicales de las pirámides de base cuadrada.

4.3. SXRD y NPD

Teniendo en cuenta todos estos aspectos estructurales, se han indexado los diagramas de SXRD y NPD de todos los compuestos OS usando la celda unidad tetragonal $a_p \times a_p \times 3a_p$ en el grupo espacial *P4/mmm*. El modelo estructural utilizado, deducido de los resultados de SAED, HRTEM, HAADF-STEM y ABF-STEM, se recoge en la **Figura 9a.** Para representar la distribución no homogénea de oxígenos en la zona de reserva de carga inferida a partir de los datos de ABF-STEM, se ha utilizado un modelo estructural tomado de Karppinen et al[8], que se visualiza en la **Figura 9b**. El modelo citado[8] propone dos sitios cristalográficos para el oxígeno que reflejan la diferente coordinación de Mo y Cu: un oxígeno O1 (x 0.5 0) más simétrico y otro menos simétrico O2 (x y 0). En este modelo, se asume que el metal de transición en un entorno octaédrico tenderá a coordinarse con el oxígeno más simétrico del tipo O1 mientras que el oxígeno del tipo O2 rodeará a los cationes con menor coordinación dentro de los bloques de reserva de carga.

Se ha realizado el refinamiento Rietveld conjunto de los difractogramas de SXRD y NPD, excepto para el compuesto conteniendo Gd (debido a la alta absorción neutrónica de este átomo) con objeto de estimar las ocupaciones relativas de TR y Sr y de Cu y Mo entre las diferentes posiciones. La **Figura 10** muestra los diagramas de difracción experimentales y resultantes del refinamiento Rietveld conjunto de SXRD y NPD de los compuestos OS de Nd y Tm.

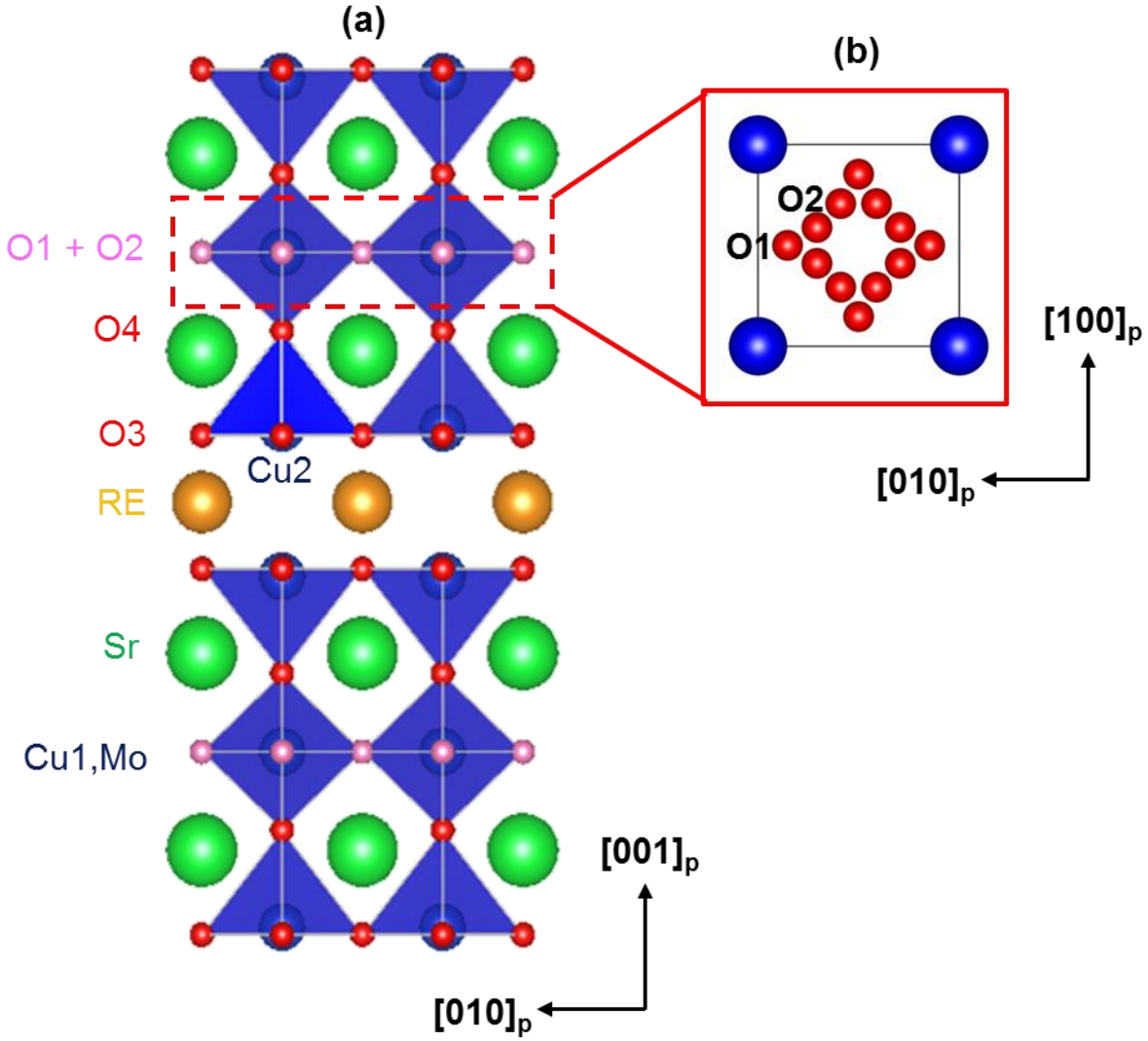

Figura 9. (a) Representación de la estructura cristalina de los óxidos del sistema $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TRCu_2O_{7+\delta}$. (b) Región de la estructura $[(Mo,Cu)O_{1+\delta}]$ en la que se refleja la distribución de los oxígenos O1 y O2 alrededor de los cationes B en el plano (001).

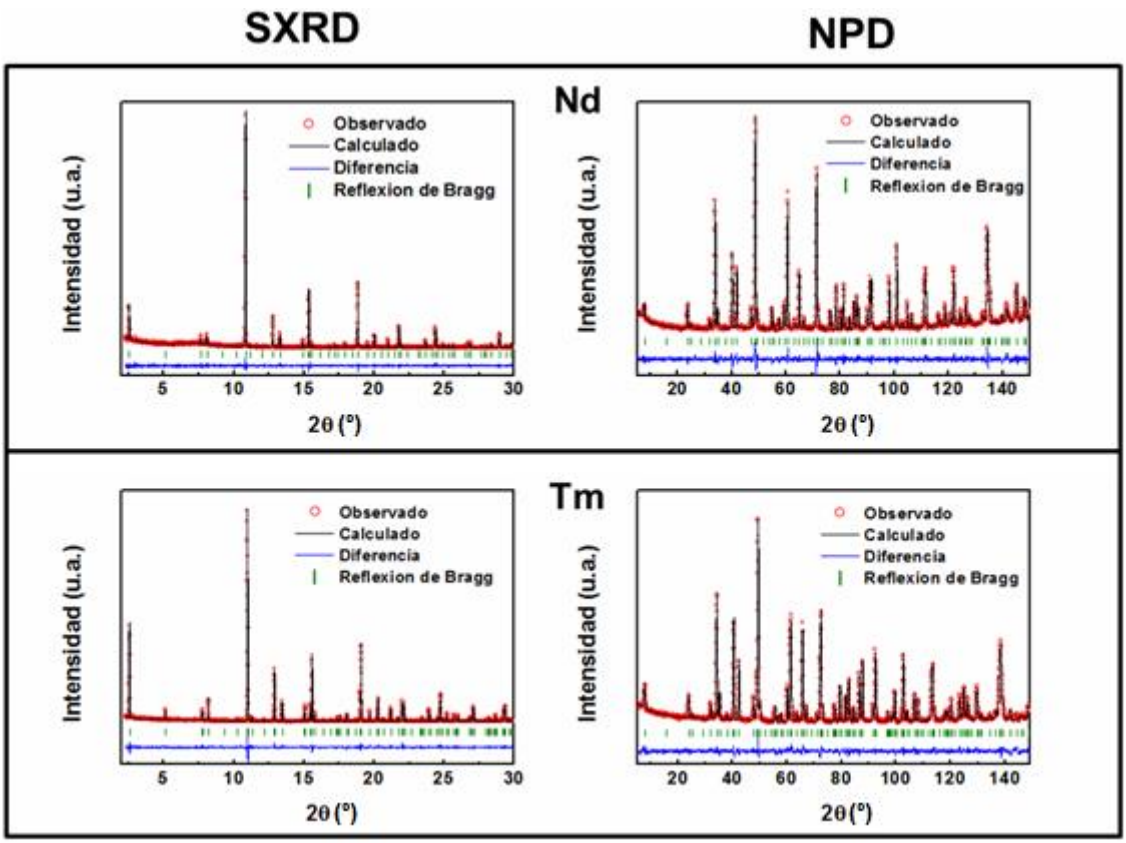

Figura 10. Diagramas de SXRD (izquierda) y NPD (derecha) experimentales y calculados a través refinamiento Rietveld de los compuestos OS de Nd (arriba) y Tm (abajo) a 300 K. Perfiles experimentales (rojo), calculados (negro) y diferencia (azul) de los compuestos OS (izquierda) y OOS (derecha).

Una vez refinadas las ocupaciones de las posiciones A (TR y Sr) y B (Cu y Mo), y para obtener una información fiable sobre las posiciones cristalográficas de los oxígenos, y por tanto de los entornos de coordinación de los átomos de Cu y Mo, se ha realizado el refinamiento Rietveld de los difractogramas de los datos de NPD para todos los compuestos OS y OOS (excepto el ya indicado de Gd). En la **Figura 11** se recogen los diagramas de difracción de neutrones (NPD) experimentales y calculados de todos los óxidos OS y OOS. Téngase en cuenta que en el caso del compuesto de Gd, el refinamiento Rietveld de los datos de SXRD para los compuestos OS y OOS se ha realizado fijando las posiciones del oxígeno al valor intermedio entre los correspondientes a los compuestos con Pr e Yb. Las **Tablas 3 y 4** contienen las posiciones cristalográficas y sus factores de ocupación, los parámetros de red y las principales distancias y ángulos obtenidos en esos refinamientos.

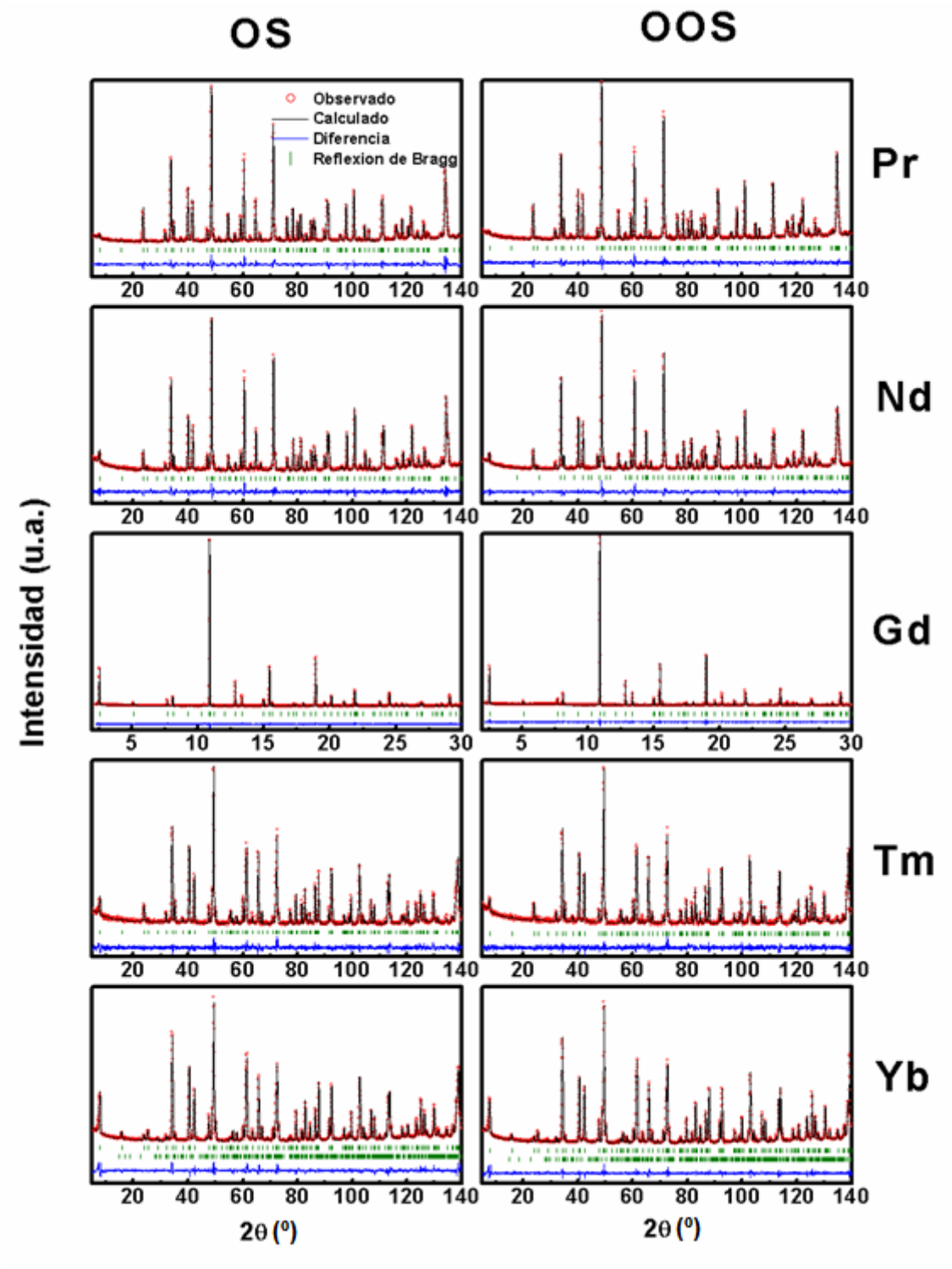

Figura 11. Diagramas de NPD experimentales y calculados a través del refinamiento Rietveld de la estructura cristalina todos los compuestos OS (izquierda) y OOS (derecha) a 300 K.

Tabla 3. Parámetros cristalográficos obtenidos del refinamiento Rietveld de los datos de NPD a 300 K de los compuestos $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TRCu_2O_{7+\delta}$ (TR = Pr, Nd, Gd , Tm e Yb) OS y OOS usando el grupo espacial *P4/mmm*..

	Pr		**Nd**		**Gd**		**Tm**		**Yb**	
	OS	OOS	OS	OOS	OS	OOS	OS	OOS	OS	OOS
a (Å)	3.87107(2)	3.86150(2)	3.86614(2)	3.85996(2)	3.84329(4)	3.83088(3)	3.80997(3)	3.80551(3)	3.80693(2)	3.79964(2)
c (Å)	11.6382(1)	11.6218(1)	11.6093(1)	11.5959(1)	11.5396(2)	11.53524(1)	11.5358(1)	11.5193(1)	11.52914(9)	11.51518(7)
V (volumen, $Å^3$)	174.401(2)	173.295(2)	173.525(2)	172.770(2)	170.451(3)	169.287(3)	167.453(2)	166.822(2)	167.089(2)	166.248(1)
Mo1/Cu1 [1a (0,0,0)]										
B_{iso}	2.32(6)	1.58(5)	2.22(7)	1.62(5)	2.5(1)	1.8(1)	1.56(6)	1.10(6)	1.23(5)	0.63(4)
Cu2 [2g (0,0,z)]										
z	0.3497(1)	0.3479(1)	0.3502(2)	0.3497(1)	0.3551(4)	0.3522(3)	0.3568(2)	0.3561(2)	0.3584(1)	0.3571(1)
B_{iso} ($Å^2$)	0.01(1)	0.01(2)	0.00(2)	0.04(2)	0.42(6)	0.49(6)	0.27(3)	0.31(3)	0.00(2)	0.06(2)
RE1/Sr1 [2h (0.5,0.5,z)]										
z	0.1965(2)	0.1938(2)	0.1966(7)	0.1948(2)	0.1960(2)	0.1924(2)	0.1965(2)	0.1933(2)	0.1971(2)	0.1945(2)
Ocupación (RE)	0.09(2)	0.09(2)	0.08(8)	0.08(8)	0.03(2)	0.03(2)	-0.02(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)
B_{iso} ($Å^2$)	1.19(4)	1.27(4)	1.17(5)	1.19(5)	1.27(9)	1.21(8)	1.22(5)	1.17(5)	1.09(4)	1.03(4)
RE2/Sr2 [1d (0.5,0.5,0.5)]										
Ocupación (RE)	0.81(8)	0.81(8)	0.83(1)	0.83(1)	0.93(1)	0.93(1)	1.00(1)	1.00(1)	1.00(2)	1.00(2)
B_{iso} ($Å^2$)	0.42(6)	0.11(5)	0.17(5)	0.12(4)	0.18(6)	0.43(5)	0.18(5)	0.35(5)	0.38(1)	0.29(3)
O1 [4n (x,0.5,0)]										
x	0.131(4)	0.123(3)	0.147(4)	0.128(4)	0.135	0.120	0.115(7)	0.101(4)	0.124(5)	0.115(3)
Ocupación	0.197(7)	0.220(7)	0.207(6)	0.225(8)	0.18	0.22	0.18(1)	0.217(8)	0.162(7)	0.219(4)
B_{iso} ($Å^2$)	2.3(2)	1.5(1)	2.5(2)	1.94(2)	3.10	2.60	3.4(3)	2.4(3)	3.9(3)	3.6(2)
O2 [8p (x,y,0)]										
x	0.707(4)	0.714(4)	0.707(5)	0.718(5)	0.727	0.728	0.732(4)	0.733(6)	0.744(4)	0.742(5)
y	0.410(3)	0.416(4)	0.411(5)	0.404(4)	0.419	0.418	0.416(6)	0.427(6)	0.427(4)	0.420(5)
Ocupación	0.080(4)	0.073(3)	0.077(3)	0.073(4)	0.095	0.086	0.099(6)	0.087(4)	0.108(3)	0.098(2)
B_{iso}	2.31(2)	1.58(2)	2.5(2)	1.94(2)	3.10	2.60	3.4(3)	2.4(3)	3.9(3)	3.6(3)
O3 [4i (0,0.5,z)]										
z	0.3637(1)	0.3634(1)	0.3648(2)	0.3648(2)	0.372(1)	0.369(1)	0.3759(2)	0.3760(2)	0.3758(1)	0.3755(1)
B_{iso} ($Å^2$)	0.41(2)	0.43(2)	0.41(3)	0.42(2)	0.40	0.40	0.61(3)	0.55(3)	0.47(3)	0.51(2)
O4 [2g (0,0,z)]										
z	0.1578(3)	0.1582(3)	0.1570(4)	0.1583(3)	0.159(2)	0.159(2)	0.1596(3)	0.1602(3)	0.1593(3)	0.1599(3)
B_{iso} ($Å^2$)	2.48(7)	1.97(6)	2.34(7)	2.26(8)	2.00	1.60	1.61(6)	1.55(6)	1.51(4)	1.23(4)
Contenido en oxígeno	7.43	7.46	7.44	7.48	7.49	7.56	7.44	7.57	7.51	7.65
R_p	3.75	3.62	3.25	3.06	8.09	8.35	4.92	4.25	3.31	3.33
R_{wp}	4.86	4.60	4.12	3.96	12.2	11.4	6.21	5.37	4.44	4.44
χ^2	5.29	2.34	2.62	2.68	1.32	1.22	1.45	1.20	4.48	4.14

Tabla 4. Principales distancias de enlace M-O y RE-Sr en Å de los compuestos OS y OOS con fórmula $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TRCu_2O_y$ (TR = Pr, Nd, Gd, Tm e Yb)

	Pr		**Nd**		**Gd**		**Tm**		**Yb**	
	OS	OOS	OS	OOS	OS	OOS	OS	OOS	OS	OOS
Cu1/Mo1-O1	2.00(2)	1.98(1)	2.01(4)	1.99(2)	1.99046	1.96984	1.955(6)	1.942(4)	1.961(5)	1.950(3)
Cu1/Mo1-O2	1.95(2)	1.94(2)	1.95(2)	1.90(2)	1.92199	1.91049	1.89(3)	1.92(2)	1.89(2)	1.87(2)
Cu1/Mo1-O2	2.54(2)	2.51(2)	2.54(2)	2.55(2)	2.46717	2.46105	2.45(2)	2.41(2)	2.38(2)	2.41(2)
Cu1/Mo1-O4	1.838(4)	1.839(4)	1.827(3)	1.837(3)	1.83(2)	1.83(2)	1.841(4)	1.845(4)	1.837(4)	1.841(4)
Cu2-O4	2.232(4)	2.205(4)	2.239(6)	2.218(4)	2.26(2)	2.23(2)	2.276(4)	2.256(4)	2.296(4)	2.271(3)
Cu2-O3	1.9423(2)	1.9392(3)	1.9405(3)	1.9379(3)	1.932(1)	1.926(1)	1.9176(4)	1.9166(4)	1.9139(4)	1.9116(3)
RE-Sr	3.532(2)	3.558(2)	3.523(3)	3.539(2)	3.508(3)	3.546(3)	3.502(3)	3.533(3)	3.492(3)	3.518(3)
dintra	3.498(3)	3.535(2)	3.476(3)	3.486(3)	3.344(7)	3.403(7)	3.303(3)	3.316(3)	3.264(3)	3.290(3)
dinter/2	4.070(1)	4.043(2)	4.067(2)	4.055(2)	4.098(59	4.066(5)	4.116(2)	4.102(2)	4.132(2)	4.112(2)

Al realizar el refinamiento de la estructura con los datos conjuntos de SXRD y NPD, en los difractogramas de SXRD correspondientes a los diferentes compuestos OS, especialmente a aquellos de los óxidos de TR más grandes (Pr y Nd), las intensidades de algunas reflexiones no pudieron ser ajustadas fijando Sr y RE en sus posiciones teóricas. La disminución de intensidad observada, por ejemplo en la reflexión 001 (relacionada con la superestructura $3a_p$ y asociada al orden de los cationes Sr y RE) en función del incremento de tamaño de RE no puede justificarse simplemente en términos de los factores de dispersión de rayos X de los correspondientes cationes fijados en sus posiciones cristalográficas (**Figura 12a**). Sin embargo, sí se obtiene una mejora en los factores de ajuste del refinamiento al introducir el desorden de anti-sitio entre Sr y Pr o Nd en la estructura cristalina, dando un mejor acuerdo entre la intensidad de las reflexiones experimentales y las calculadas. Más aún, el desorden de anti-sitio observado se puede correlacionar con el tamaño de la tierra rara. Así, la **Figura 12b** recoge la variación del desorden de anti-sitio en función del tamaño de la tierra rara mostrando un efecto anti-sitio entre Sr y RE del ~ 20 % para los compuestos con Pr y Nd mientras que no existe desorden para los de Tm e Yb. Por su parte, el compuesto con Gd presenta una situación intermedia ~ 6 %. Así pues, el refinamiento de la estructura cristalina de los compuestos $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TRCu_2O_{7+\delta}$ (RE = Pr y Nd) indica desorden de anti-sitio entre los átomos de Sr y TR. Este desorden se manifiesta también en el contraste de las imágenes de HAADF-STEM del compuesto de Nd. De esta forma, el perfil de intensidad de contraste realizado en una línea de columnas de átomos de TR y Sr a lo largo de la dirección $[001]_p$ muestra que la diferencia de contraste entre las columnas de Sr y Nd es menor que la diferencia de contraste de las columnas de Sr y Tm (**Figura 6b**). El refinamiento Rietveld indica, también, que los cationes de Mo están situados dentro de los bloques de reserva de carga en todos los compuestos, con una ocupación del 30% de las posiciones de estos bloques y de acuerdo con la composición nominal de los óxidos.

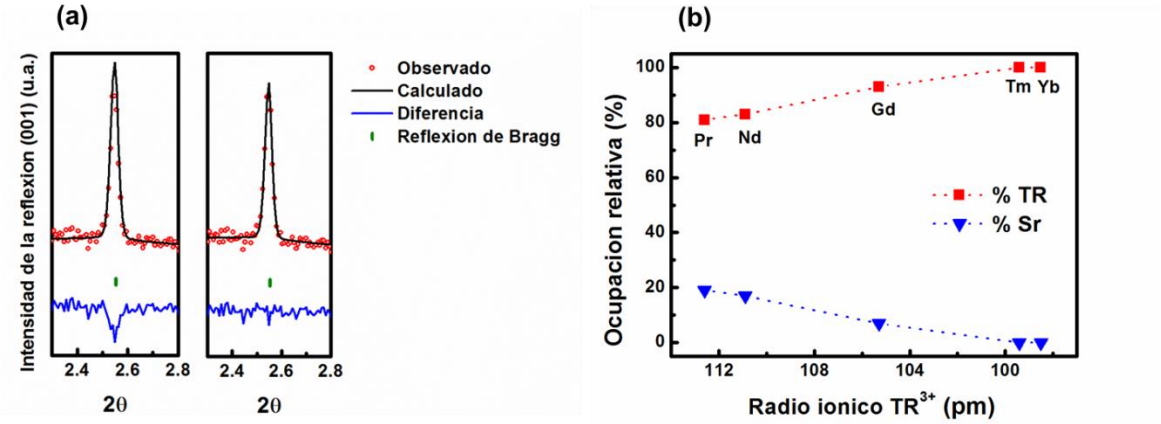

Figura 12. Desorden de anti-sitio en el sistema $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TRCu_2O_{7+\delta}$: (a) reflexión 001 refinada sin (izquierda) y con (derecha) desorden de anti-sitio en los diagramas de difracción de rayos X de sincrotrón para el compuesto OS conteniendo Nd. (b) Ocupación relativa de RE (rojo) y Sr (azul) dentro de la posición cristalográfica (0.5 0.5 0.5) en función de la tierra rara.

Complementariamente al desorden observado en las posiciones A, se observan las variaciones esperadas en las dimensiones de la celda unidad al modificar la tierra rara. La celda unidad se hace mayor a medida que el tamaño de la tierra rara aumenta y la relación c/a aumenta de ~ 3.0 a ~ 3.03. Las diferencias entre los valores de *c/3* y *a* aumentan a medida que la TR se hace menor (**Figura 13**).

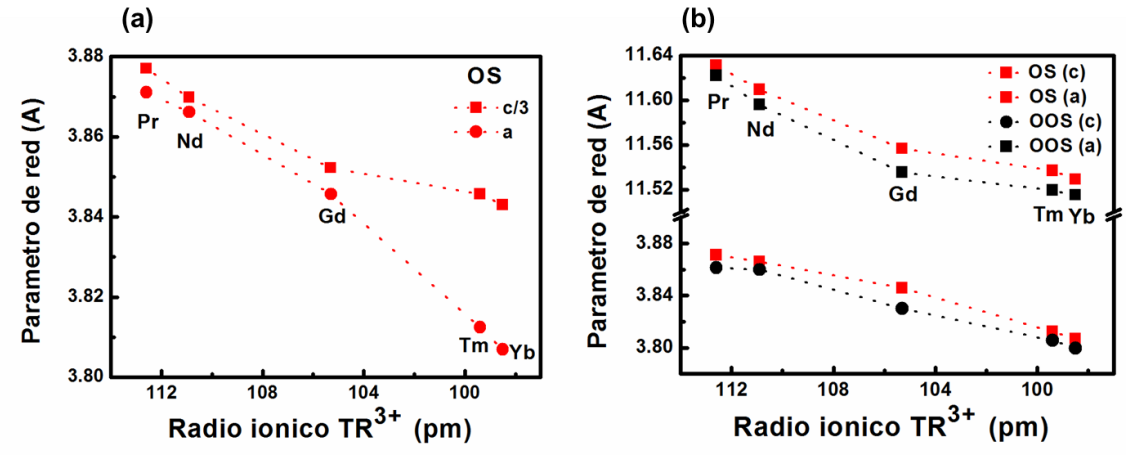

Figura 13. (a) Parámetros de red a y c/3 en función del tamaño de TR de los compuestos OS. (b) Parámetros de red de los compuestos OS y OOS.

Tras la oxidación en ozono, la distancia apical y la distancia inter-bicapa disminuyen a medida que aumenta el tamaño de la tierra rara siendo las más cortas para el compuesto de Pr (**Figura 14**). En principio, menores distancias apicales, entre las distintas familias de cupratos, favorecen la transferencia de huecos desde las zonas de reserva de carga a los planos

CuO_2 y la coherencia en la conductividad entre los bloques superconductores. El acortamiento de la distancia apical induce, a su vez, reducidos espaciados inter-bicapa que mejoraran el acoplamiento Josephson entre bloques, convirtiendo estos sistemas en candidatos idóneos en la búsqueda de nuevos materiales con mayores T_C. Por tanto, cabría esperar que aquellos compuestos conteniendo TR más grandes presentarían mayores T_{Cs} y, sin embargo sorprendentemente, no presentan superconductividad en estas condiciones.

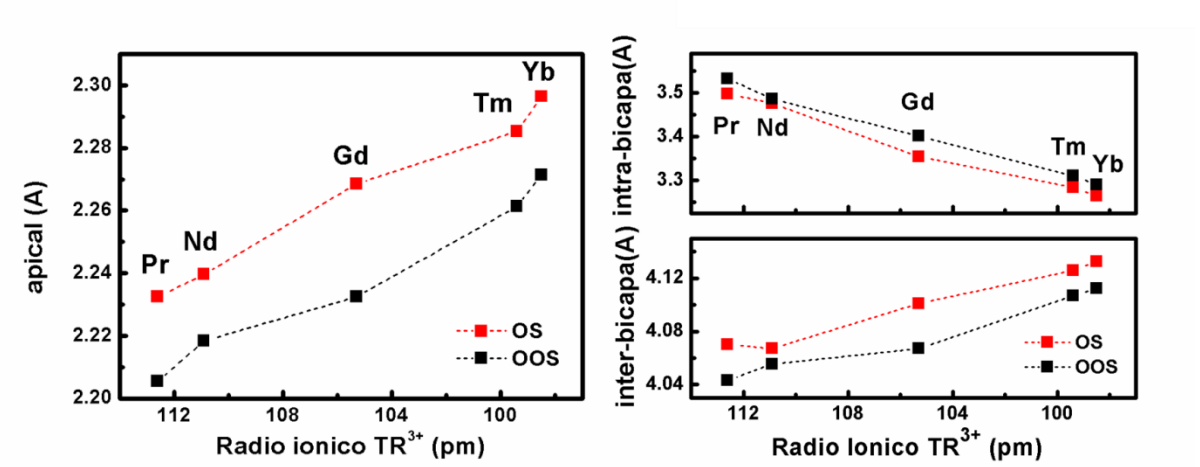

Figura 14. (a) Parámetros de red a y c/3 en función del tamaño de RE de los compuestos OS. (b) Parámetros de red de los compuestos OS y OOS.

Con respecto a la subred aniónica, el contenido en oxígeno en los compuestos OS varía en el intervalo 7 + δ entre 7.40 y 7.50. Cabe mencionar, así mismo, que estos contenidos en oxígeno son realmente elevados sugiriendo altos niveles de dopado. Además, el contenido en oxígeno superior a δ = 0 permite descartar la presencia de Cu en coordinación lineal. Los buenos valores de ajuste así obtenidos (**Tabla 1**) justifican el modelo utilizado. En base al modelo para representar la distribución no homogénea de oxígenos en la zonas de reserva de carga, la relación de ocupaciones de oxígeno O1/O2 es, también, diferente para los distintos compuestos. Así, el refinamiento da ocupaciones parciales del ~ 55 % para los oxígenos más simétricos O1 y del ~ 45 % para los menos simétricos O2 en los compuestos de Pr y Nd mientras que en los de Tm e Yb presentan la relación contraria, ~ 45 % para el O1 y ~ 55 % para el O2. Además, la distribución de los sitios O1 y O2 dentro del plano es diferente entre estos compuestos (**Figura 15**). En el caso de los compuestos de Tm e Yb, los oxígenos del tipo O2 tienden a localizarse cerca del O1, lo cual sugiere menor desorden en las posiciones de oxígeno. Sin embargo, para los compuestos de Pr y Nd, el O2 se extiende una región más amplia del plano basal, reflejando desorden en los entornos de coordinación de Mo y Cu. La

distribución de oxígenos para el compuesto de Gd se encuentra en una situación intermedia. Esta diferente distribución de oxígenos dentro de la zona de reserva de carga se correlaciona, a su vez, con la modificación de los parámetros de red a en función del tamaño de la tierra rara.

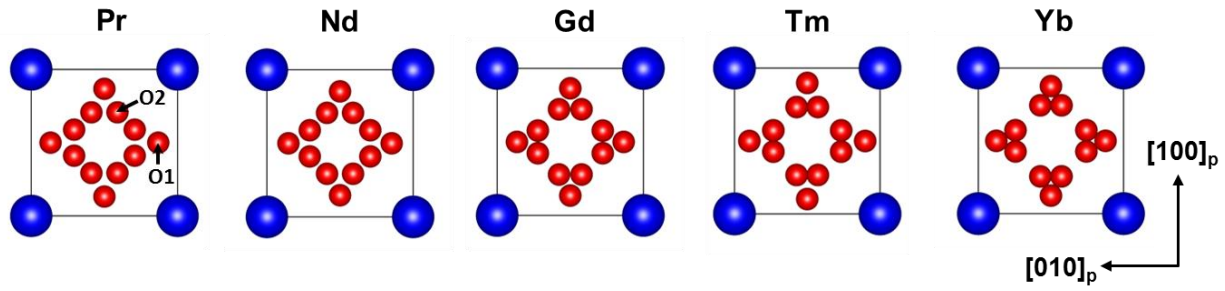

Figura 15. Región del plano de (001) de la estructura, $[(Mo,Cu)O_{1+\delta}]$, en la que se refleja la distribución de los oxígenos O1 y O2 para los compuestos OS de Pr, Nd, Gd, Tm e Yb.

Tras la oxidación en ozono, y como era de esperar, todos estos compuestos experimentan un aumento en el grado de ocupación de las posiciones del oxígeno en la reserva de carga (O1+O2). Cabe destacar que la inserción de oxígeno es sustancialmente más acusada para los compuestos conteniendo TR más pequeñas (~ 0.03 para los óxidos de TR más pequeñas frente a ~ 0.13 para los de TR más grandes). Nótese que esto no justifica la ausencia de superconductividad en los compuestos de Pr y Nd ya que sus contenidos en oxígeno $7+\delta$ = 7.46 y 7.48 son realmente elevados, lo que implica la presencia de valencia mixta en los planos CuO_2 de estos compuestos. Por ello, consideramos interesante analizar el nivel de dopado en estos compuestos., a través del estudio de su estructura electrónica.

5. ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA: ESPECTROSCOPIA EELS Y ANÁLISIS BVS

El estado de oxidación promedio del Cu dentro de la estructura se ha evaluado a través de EELS en el borde Cu-L_3 (**Figura 16**). En este borde, el pico principal, centrado en ~ 931.2 eV, se debe a la transición desde el estado inicial $Cu2p3d^9$ al estado final $Cu\underline{2p}3d^{10}$ (el subrayado indica la presencia de un hueco en dicho orbital) correspondiente a Cu^{II} y el hombro a ~ 932.6 eV, asociado a la transición desde $Cu2p3d^9\underline{L}$ a $Cu\underline{2p}3d^{10}\underline{L}$ ($\underline{L}$ indica la presencia de un hueco en el orbital O2p hibridado con el orbital 3d del Cu) correspondiente a Cu^{III} [16,17].

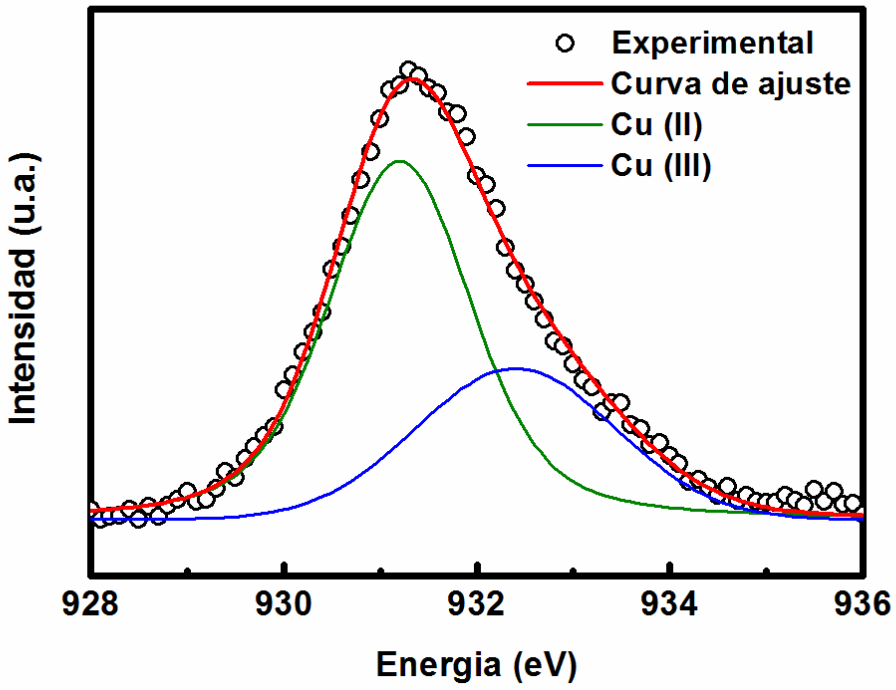

Figura 16. Espectro EELS en el borde Cu-L_3 del compuesto $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2YbCu_2O_{7+\delta}$. La curva de ajuste representada en rojo es el resultado de la suma de los picos deconvolucionados de Cu(II) y Cu (III) indicados en verde y azul, respectivamente.

Por medio de la intensidad relativa de las dos componentes ajustadas con una función Voigt se ha determinado el estado de oxidación promedio para todos los compuestos OOS de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$Cu_{Total} = 2 + \frac{I_{Cu(III)}}{I_{Cu(III)} + I_{Cu(II)}}$$

En la **Tabla 5** se muestra el estado de oxidación promedio del Cu (Cu_{TOTAL}) obtenido a partir de la deconvolución del pico Cu-L_3 para los compuestos OOS de Nd, Gd, Tm e Yb (el borde Cu-L_3 del compuesto conteniendo Pr solapa con el borde Pr-M_5) en comparación con los valores de estado de oxidación promedio obtenidos a partir de los contenidos de oxígeno determinados del refinamiento estructural con los datos de difracción de neutrones y asumiendo Mo^{6+} y con los valores calculados a partir del método de Bond Valence Sum (BVS). Se observa que tiene lugar una disminución del estado de oxidación del Cu a medida que aumenta el tamaño de la TR, reflejando por tanto que el incremento de desorden de anti-sitio está acompañado de una disminución en el contenido en Cu^{III}.

Tabla 5. Estado de oxidación promedio del Cu (Cu_{TOTAL}) en los compuestos OOS calculado a partir del contenido en oxígeno y obtenido de la espectroscopia EELS así como el estado de oxidación del Cu en los planos superconductores determinado a partir del análisis BVS.

TR	T_C	7+δ	Cu_{TOTAL} (calc)	Cu_{TOTAL} (EELS)	Cu_{CuO2} (BVS)
Pr	-	7.46	2.25	-	2.33
Nd	-	7.48	2.26	2.18	2.33
Gd	17 K	7.52	2.31	2.25	2.41
Tm	32 K	7.57	2.35	2.38	2.49
Yb	33 K	7.65	2.40	2.35	2.51

La cantidad de huecos dentro de la estructura está directamente relacionado con el valor Cu_{TOTAL}. No obstante, sólo una parte de esos huecos son transferidos a los planos CuO_2. Para considerar la inyección de huecos en los planos superconductores es más conveniente recurrir al borde O-K de la espectroscopía EELS[16]. En la **Figura 17** se muestra el borde O-K del espectro EELS de los compuestos OOS. En el borde O-K aparece un pre-pico entre ~ 530-531 eV con transiciones en la banda de mayor energía de Hubbard (UHB), mientras que el pre-pico observado a menores energías (~ 528 eV) es debido a la transición desde el estado inicial $O1s3d^9\underline{L}$ al estado final $O\underline{1s}3d^9$ por la excitación de un electrón con carácter O1s hasta el nivel O2p dentro de los planos superconductores[16,17]. Así, al aumentar el número de huecos en los planos SC esperamos un desplazamiento de este pre-pico hacia menores energías y/o un aumento de su intensidad. Comparando los compuestos con distintas TR, observamos cómo este desplazamiento es menos acusado para las TR más grandes, sugiriendo un menor nivel de dopado. Esto contrasta con trabajos anteriores, en los que no se detectan cambios en el pre-pico del borde O-K para el sistema $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_7$ con la introducción de Pr[18]. Adicionalmente, el borde O-K en la región entre 532 y 537 eV permite identificar los entornos de oxígeno de Sr y TR, lo que a su vez permite confirmar el desorden de anti-sitio deducido del refinamiento de la estructura cristalina. En el caso de los compuestos de Tm e Yb, se distinguen claramente dos contribuciones diferentes debido a las diferentes posiciones para Sr y TR. Por el contrario, para los compuestos de Pr y Nd, sólo se observa una contribución, indicando distancias TR-O y Sr-O similares, las cuales pueden ser atribuidas al desorden de anti-sitio entre Sr y RE en las dos posiciones.

La inyección de huecos en los planos CuO_2 o, dicho de otro modo, la relación Cu^{II}/Cu^{III} determinada en el borde O-K, se puede también estimar a través del análisis BVS[19], a partir de la distancia entre el cobre y los oxígenos, utilizando la conocida ecuación de Zachariasen con b = 0.37 y R_O = 1.679 y 1.73 para Cu^{II} y Cu^{III}, respectivamente[20]. Este método también concluye la menor inyección de huecos con el aumento del tamaño de la tierra rara, **Tabla 5**.

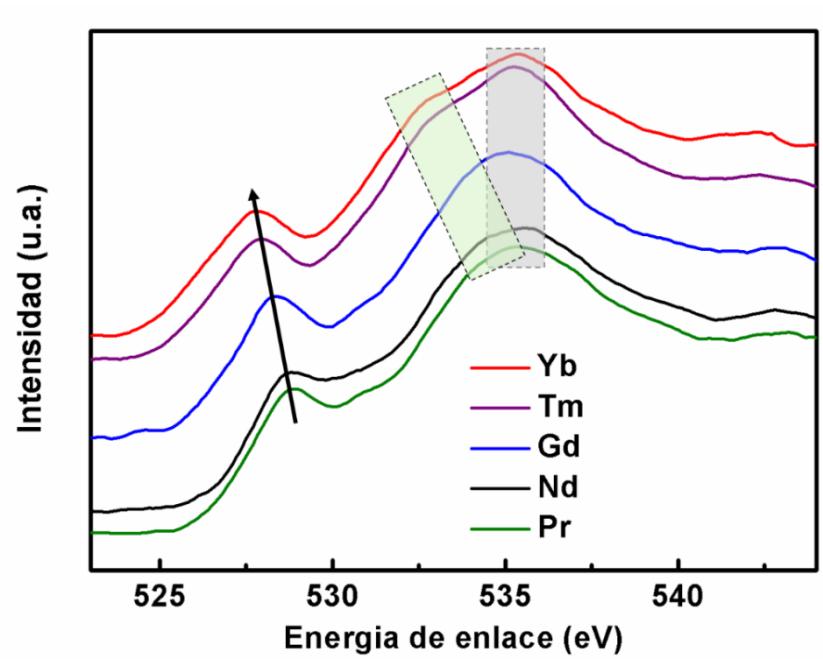

Figura 17. Borde O-K del espectro EELS de los compuestos OOS de Pr (verde), Nd (negro), Gd (azul), Tm (morado) e Yb (rojo). La flecha negra indica el desplazamiento del pre-pico. Las zonas en verde y gris corresponden con las señales TR-O y Sr-O, respectivamente.

Nótese que los todos los compuestos presentan niveles de dopado superiores al nivel de dopado óptimo aceptado convencionalmente (p ~ 0.16). Curiosamente, son los compuestos de las TR de mayor tamaño (Pr y Nd), con desorden de anti-sitio, los que presentan estados de oxidación más cercanos al de dopado óptimo y sin embargo, no presentan superconductividad. Por otro lado, aquellos compuestos de TR más pequeñas, sin desorden, no presentan superconductividad y presentan niveles de dopado mayores, más alejados del dopado óptimo. Esto sugiere que la región superconductora está desplazada a mayores niveles de dopado.

Parece pues que, el desorden en ambas subredes, es decir, el desorden de anti-sitio entre Sr y TR en la subred catiónica y la distribución desordenada de los oxígenos y las vacantes en la zona de reserva de carga, está estrechamente relacionado con el nivel de dopado en los planos

superconducores y, por tanto, está jugando un papel en las propiedades superconductoras de este sistema.

De hecho, con anterioridad a este trabajo, ya se había reportado que el desorden en las subrredes catiónicas y aniónicas tiene un papel clave en las propiedades superconductoras de algunos cupratos. Así, el desorden estructural en la subred catiónica en los sistemas $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ y $Sr_{2-x}Ba_xCuO_{3+\delta}$, (desorden entre La^{3+} y Sr^{2+} o entre Sr^{2+} y Ba^{2+}) resulta en la disminución de la T_C [21,22]. Otro ejemplo que evidencia el papel del desorden en la subred catiónica es el del $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$, en el que la sustitución del Sr por distintas tierras raras genera distorsiones locales de red que influyen sobre la homogeneidad electrónica de los planos CuO_2 [23]. Con respecto al desorden en la subred aniónica, el exceso de oxígeno puede resultar en inhomogeneidades electrónicas dentro de los planos CuO_2 disminuyendo su T_C [24,25]. En la misma dirección, en el compuesto $Sr_2CuO_{3+\delta}$, el ordenamiento de los oxígenos tiene una gran influencia sobre la T_C[26]. Sin embargo, en el presente sistema $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TRCu_2O_{7+\delta}$ el desorden de anti-sitio está íntimamente ligado con el nivel de dopado dentro de los planos superconductores.

6. CONCLUSIONES

Hemos preparado los óxidos del sistema $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TRCu_2O_{7+\delta}$ con TR = Pr, Nd, Gd, Tm e Yb por el método cerámico. La inserción topotáctica de oxígeno en las zonas de reserva de carga se ha llevado a cabo en todos estos compuestos por medio de tratamientos en ozono.

La sustitución parcial de Cu por Mo en la zona de la reserva de carga permite alcanzar altos contenidos en oxígeno que conducen a niveles de dopado inusualmente elevados en los planos CuO_2. Además, hemos encontrado en el sistema un desorden de anti-sitio entre TR y Sr acompañado de un alto grado de desorden de los oxígenos en el plano basal de la zona de reserva de carga, favorecido por un mayor tamaño de la TR. Este desorden coincide con una diminución en el nivel de dopado, lo que hace que los óxidos de Nd y Pr sean los que tengan niveles de dopado más cercanos al considerado como óptimo, favoreciendo, en principio, el fenómeno de superconductividad. Sin embargo, estos óxidos son precisamente los que no presentan superconductividad, siendo aquellos de TR de menor tamaño, sin desorden en ambas subredes y con mayores niveles de dopado y muy alejados del óptimo, los superconductores. Por tanto, resulta que en este sistema la región superconductora está

desplazada a niveles de dopado más allá del considerado habitualmente como óptimo situando a aquellos compuestos con desorden en la región de bajo dopado del diagrama de fases.

De esta manera, se pone en evidencia la correlación entre el desorden y los niveles de dopado, lo que tiene una gran influencia las propiedades superconductoras en los óxidos de este sistema. En general, a la hora de entender la evolución de las propiedades superconductoras de los cupratos, resulta pues esencial tener en cuenta, obviamente estructura y composición, pero también el estado de orden en ***ambas subredes***, catiónica y aniónica.

En cualquier caso, sigue llamando poderosamente la atención que en los compuestos en los que aparece la superconductividad, aquellos conteniendo TR de menor tamaño, los niveles de dopado son realmente elevados y muy alejados del nivel óptimo convencionalmente aceptado. Consideramos pues interesante, profundizar en este asunto, como hacemos en el siguiente capítulo.

7. CONCLUSIONS

This Chapter focuses on the effect of the substitution of the Rare Earth (RE) over the superconducting properties of the system $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2RECu_2O_{7+\delta}$ (RE = Pr, Nd, Gd, Tm and Yb.). See the Results in the Appendix

We have prepared by the conventional ceramic method the oxides of the system $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TRCu_2O_{7+\delta}$ using as RE, Pr, Nd, Gd, Tm and Yb. The topotactic insertion of oxygen within the charge reservoir layer has been performed by ozone oxidation for all the oxides.

The partial substitution of Cu by Mo in the charge reservoir blocks allows high oxygen contents to be achieved leading to unusually high doping level within the superconducting planes CuO_2. Moreover, we have found an anti-site disorder between TR and Sr accompanied with a great disorder degree of the oxygens within the charge reservoir blocks, favored by a bigger TR. This disorder matches with depletion in the doping level, which makes the Pr and Nd-oxides show hole doping levels closer to the conventionally accepted optimal supporting, presumably, the emergence of superconductivity. Nevertheless, these oxides are not superconducting, being those of smaller TR, without disorder and with higher doping level, further from the optimal one. According to these results, the superconducting region is shifted

to higher doping level in this system placing the oxides with disorder in the underdoped region.

Therefore, the superconducting properties in this system are highly influenced by the correlation between the disorder and the doping level. In general terms, to understand the evolution of the superconducting properties in cuprates, it is essential to take into account, obviously structure and composition, but also the order degree in both sublattices: cationic and anionic ones.

However, the shifting of the superconducting region to much higher doping level within the conventionally accepted phase diagram of cuprates attracts powefully our attencion. Thus, we consider essential to get deeper insights in this issue.

8. REFERENCIAS

1. Den, T. & Kobayashi, T. Preparation and properties of $YSr_2Cu_{3-x}MxO_y$ (M = Li, Al, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ga, Ge, Mo, WandRe). *Phys. C Supercond.* **196,** 141–152 (1992).

2. Greaves, C. & Slater, P. R. The synthesis of new phases related to YBCO by complete replacement of the chain copper sites. *IEEE Trans. Magn.* **27,** 1174–1177 (1991).

3. Dos Santos-García, A. J., Aguirre, M. H., Morán, E., Saez Puche, R. & Alario-Franco, M. Á. A novel ferrimagnetic irido-cuprate: $IrSr_2GdCu_2O_8$. *J. Solid State Chem.* **179,** 1296–1302 (2006).

4. Felner, I. & Galstyan, E. Competition of superconductivity and magnetism in $MoSr_2R_{1.5}Ce_{0.5}Cu_2O_{10-\delta}$ (R = rare−earth). *Phys. Rev. B* **68,** 064507 (2003).

5. Felner, I. & Galstyan, E. Tuning the superconducting state in the magnetic $MoSr_2YCu_2O_{8-\delta}$ materials. *Phys. Rev. B* **69,** 024512 (2004).

6. Toulemonde, O., Alario-Franco, M. A., Morán, E., Marik, S. & Labrugère, C. $Mo_xCu_{1-x}Sr_2YCu_2O_y$ ($0.3 \leq x \leq 1$) revisited: Superconductivity, magnetism and the molybdenum oxidation state. *J. Solid State Chem.* **191,** 40–45 (2012).

7. Xiong, Q. *et al.* High-pressure study of $RSr_2Cu_{2.7}Mo_{0.3}O_y$ with *R* =Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Yb. *Phys. Rev. B* **47,** 11337–11340 (1993).

8. Chmaissem, O., Grigoraviciute, I., Yamauchi, H., Karppinen, M. & Marezio, M. Superconductivity and oxygen ordering correlations in the homologous series of (Cu,Mo)Sr2(Ce,Y)$_s$Cu$_2$O$_{5+2s+\delta}$. *Phys. Rev. B* **82,** 104507 (2010).

9. Marik, S. *et al.* Oxidation induced superconductivity and Mo/Cu charge equilibrium in $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2ErCu_2O_y$. *Supercond. Sci. Technol.* **28**, 045007 (2015).

10. Martínez de Irujo-Labalde, X., Urones-Garrote, E., García-Martín, S. & Alario-Franco, M. Á. Influence of Structural (Cation and Anion) Order in the Superconducting Properties of Ozone-Oxidized $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2RECu_2O_y$ (RE = Yb, Tm, Gd, Nd, and Pr). *Inorg. Chem.* **57**, 12038–12049 (2018).

11. Shannon, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751–767 (1976).

12. Marik, S., Dos santos-Garcia, A. J., Morán, E., Toulemonde, O. & Alario-Franco, M. A. Spin glass to superconducting phase transformation by oxidation of a molybdo-cuprate: $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TmCu_2O_y$. *J. Phys. Condens. Matter* **25**, 165704 (2013).

13. Troć, R., Klamut, J., Bukowski, Z., Horyń, R. & Stępień-Damm, J. On the magnetic ordering in the $R_2Cu_2O_5$ systems. *Phys. B Condens. Matter* **154**, 189–196 (1989).

14. Bernhard, C., Tallon, J. L., Brücher, E. & Kremer, R. K. Evidence for a bulk Meissner state in the ferromagnetic superconductor $RuSr_2GdCu_2O_8$ from dc magnetization. *Phys. Rev. B* **61**, R14960–R14963 (2000).

15. Woodward, D. I. & Reaney, I. M.. Electron diffraction of tilted perovskites. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **61**, 387–399 (2005).

16. Fink, J. *et al.* Electron energy-loss and x-ray absorption spectroscopy of cuprate superconductors and related compounds. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **66**, 395–452 (1994).

17. Grigoraviciute, I. *et al.* Electronic Structures, Hole-Doping, and Superconductivity of the *s* = 1, 2, 3, and 4 Members of the (Cu,Mo)-12*s*2 Homologous Series of Superconductive Copper Oxides. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 838–841 (2010).

18. Fink, J. *et al.* Evidence against hole filling by Pr in $YBa_2Cu_3O_7$. *Phys. Rev. B* **42**, 4823–4826 (1990).

19. Chmaissem, O., Eckstein, Y. & Kuper, C. G. Structure and a bond-valence-sum study of the 1-2-3 superconductors (Ca_xLa_{1-x}) $(Ba_{1.75-x}La_{0.25+x})Cu_3O_y$ and $YBa_2Cu_3O_y$. *Phys. Rev. B* **63**, 174510 (2001).

20. Brown, I. D. & Altermatt, D.. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **41**, 244–247 (1985).

21. Attfield, J. P., Kharlanov, A. L. & McAllister, J. A. Cation effects in doped La_2CuO_4 superconductors. *Nature* **394**, 157–159 (1998).

22. Gao, W. B. *et al.* Out-of-plane effect on the superconductivity of $Sr_{2-x}Ba_xCuO_{3+\delta}$ with T_c up to 98 K. *Phys. Rev. B* **80**, 094523 (2009).

23. Eisaki, H. *et al.* Effect of chemical inhomogeneity in bismuth-based copper oxide superconductors. *Phys. Rev. B* **69**, 064512 (2004).

24. Maeda, A. *et al.* Physical properties of $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_n O_y$ (*n* =1,2,3). *Phys. Rev. B* **41**, 6418–6434 (1990).

25. Ikeda, Y. *et al.* Phases and their relations in the Bi-Sr-Cu-O system. *Phys. C Supercond.* **159**, 93–104 (1989).

26. Uchida, S. *High temperature superconductivity : the road to higher critical temperature*. (Springer, 2015)

IV. Resultados y discusión

Efecto del grado de oxidación sobre las propiedades superconductoras del óxido: $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TmCu_2O_{7+\delta}$

1. INTRODUCCIÓN

Como se estudió en el capítulo anterior, dentro del sistema $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TRCu_2O_{7+\delta}$, únicamente aquellos óxidos de cationes de TR de menor tamaño, sin apenas grado de desorden de anti-sitio entre Sr y TR, con un alto grado de orden en la subred aniónica y, sorprendentemente, con niveles de dopado muy superiores al óptimo establecido en cupratos[1–3], son superconductores. Por el contrario, a pesar de que los compuestos de TR de mayor tamaño son, los que en principio, presentan características mejores en cuanto a nivel de dopado y distancias $Cu\text{-}O_{apical}$, éstos no son superconductores. Como también ha quedado expuesto en dicho capítulo, los óxidos de este sistema no son superconductores cuando se sintetizan al aire; para que se manifieste la superconductividad en los óxidos que incluyen las TR de menor tamaño se requieren de condiciones muy oxidantes (*i.e.*: 1273 K y pO_2 = 1 atm). Así, en los compuestos $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TRCu_2O_{7+\delta}$ (RE = Y, Er, Tm e Yb) se alcanza una temperatura crítica de T_C ~ 32 K al oxidarles en corriente de oxígeno a 873 K aumentando hasta T_C ~ 70-87 K en la oxidación a alta presión de oxígeno[4–7].

De esta manera, las propiedades superconductoras en este sistema se encuentran marcadas por el requerimiento de muy altos niveles de dopado para la aparición de la superconductividad; situación que cuestionaría la relación entre el nivel de dopado (p) y la T_C (p-T_C) convencionalmente aceptada[3]. Normalmente, en el diagrama de fases de los cupratos, la región superconductora se extiende en el intervalo de dopado entre 0.06 y 0.31 con un valor óptimo de $p_{óptimo}$ ~ 0.16 pero en nuestro sistema, el nivel óptimo de dopado es claramente superior. En realidad, y para estas condiciones fuertemente oxidantes, no se ha establecido, hasta la fecha, una correlación entre los niveles de dopado y los valores de T_C para este inusual sistema superconductor.

En este capítulo, presentamos el estudio de la influencia del grado de oxidación en las propiedades superconductoras del sistema $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TRCu_2O_{7+\delta}$, atendiendo a la relación entre sus características estructurales, nivel de dopado y valores de T_C. Hemos elegido el óxido de Tm, el $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TmCu_2O_{7+\delta}$, puesto que no presenta desorden de anti-sitio entre Sr y Tm, tiene cierto orden de oxígenos en la reserva de carga, y, como hemos visto en el capítulo anterior, es superconductor tras un tratamiento en ozono con una T_C de 32 K. En este trabajo hemos modificado el grado de oxidación utilizando dos potentes técnicas de oxidación

de forma comparativa: la oxidación en corriente de ozono y a muy alta presión en condiciones oxidantes.

2. SÍNTESIS, OXIDACIÓN Y CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR

El compuesto policristalino de fórmula $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TmCu_2O_{7+\delta}$ (TR = Pr, Nd, Gd, Tm e Yb), denominado **OS** (Original Samples), se ha preparado por el método cerámico convencional utilizando como materiales de partida Tm_2O_3 (Aldrich 99.9%), CuO (Aldrich 99.9999%), $SrCO_3$ (Aldrich 99.9%) y Mo (Aldrich 99.99%). Cabe mencionar que antes de mezclarlos, es necesario un tratamiento térmico previo de los carbonatos a 623 K para evitar la humedad y otro en el caso del Tm_2O_3 a 1173 K con objeto de evitar la formación de $Tm(OH)_3$ y carbonatos. Se han realizado tres tratamientos térmicos sucesivos de 18 horas a 1273 K en aire con moliendas intermedias. El difractograma de difracción de rayos X obtenido para este compuesto es característico de una única fase con una superestructura triple relacionada con la estructura perovskita (**Figura 1**).

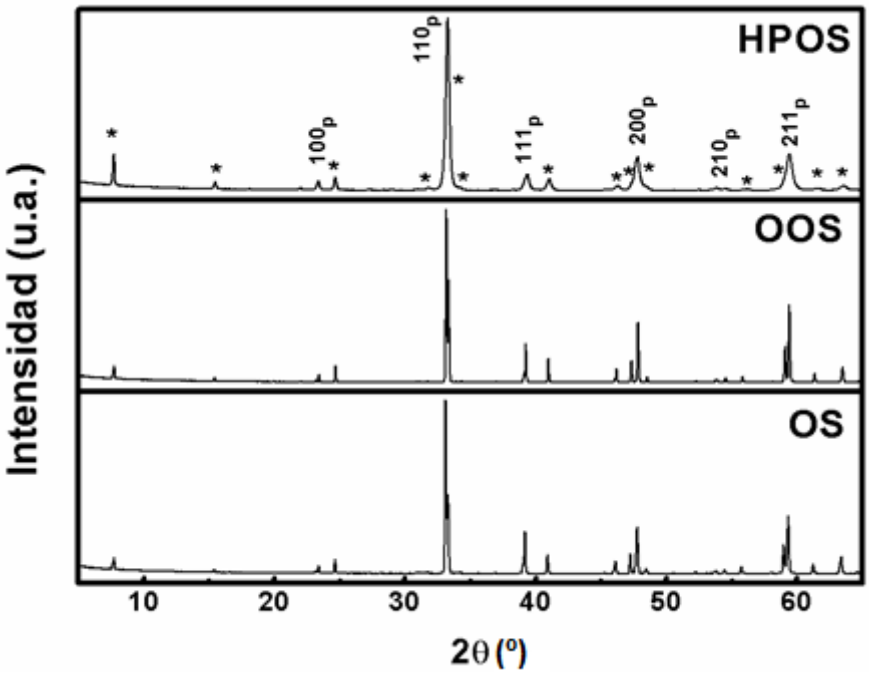

Figura 1. Difractogramas de difracción de rayos X del compuesto $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TmCu_2O_{7+\delta}$ sintetizado al aire (**OS**), oxidado en ozono (**OOS**) y oxidado a alta presión (**HPOS**). Las reflexiones de la estructura perovskita cúbica se indican con sus correspondientes índices de Miller. Las reflexiones asociadas a la superestructura triple se señalan con asteriscos.

El compuesto **OS** se ha oxidado por medio de dos técnicas diferentes: 1) mediante una corriente de oxígeno conteniendo ozono (10 % en volumen) a 473 K durante 24 horas en un horno tubular; muestra denominada **OOS** (Ozone-Oxidized Sample) y 2) a una presión de 50 kbar y temperatura de 773 K durante 30 minutos en presencia de $KClO_3$ como agente oxidante en una prensa tipo Belt; muestra denominada **HPOS** (High-Pressure-Oxidized Sample). Los difractogramas de difracción de rayos X (**Figura 1**) para las muestras oxidadas por estas dos técnicas mantienen los mismos máximos de difracción con ligeros desplazamientos de las reflexiones y variación de la intensidad de éstas, lo que sugiere la inserción topotáctica de oxígeno sin modificar la simetría cristalina de la celda. Cabe destacar la mayor anchura de las reflexiones en el difractograma del compuesto HPOS asociadas a un proceso de amorfización que se produce generalmente en los tratamientos bajo presión[8,9].

3. PROPIEDADES DE TRANSPORTE: ESTUDIOS MAGNÉTICO Y ELÉCTRICO

Los valores de T_C del óxido $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TmCu_2O_{7+\delta}$, tras los dos diferentes tratamientos de oxidación, se han determinado a través de medidas de susceptibilidad magnética, y que se muestran en la **Figura 2a**. Estos datos evidencian la presencia de superconductividad por debajo de ~ 32 K para el compuesto OOS aumentando significativamente hasta ~ 82 K para el compuesto HPOS. De estas medidas se puede deducir, así mismo, (**Figura 2b**) que la fracción de apantallamiento (comúnmente, denominada fracción superconductora) obtenida por debajo de 8 K para el compuesto OOS es del ~ 40%, mientras que disminuye para el compuesto HPOS hasta el ~ 15%.

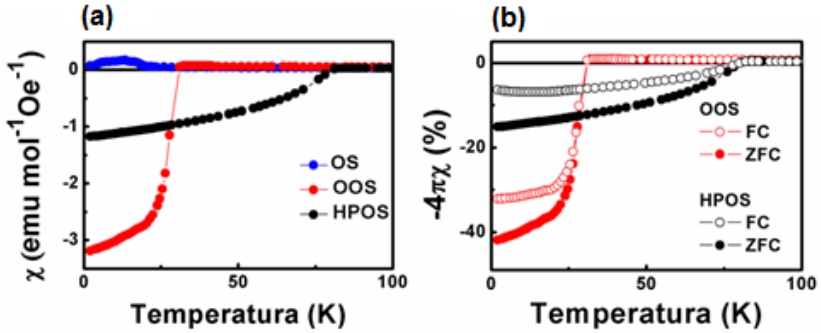

Figura 2. (a) Curvas de susceptibilidad magnética molar en función de la temperatura del compuesto $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TmCu_2O_{7+\delta}$ sintetizado al aire (OS), oxidado en ozono (OOS) y oxidado bajo alta presión (HPOS); medidas realizadas bajo un campo de 20 Oe enfriando sin campo (ZFC). (b) Curvas ZFC-FC de los compuestos OOS y HPOS reflejando las fracciones superconductora y Meissner.

Las medidas de resistividad en función de la temperatura que se muestran en la **Figura 3** confirman las T_{Cs} determinadas a través de las medidas de susceptibilidad magnética. Además, a partir de estas medidas podemos extraer información adicional del diagrama de fases, a través del estudio de la dependencia de la resistividad con la temperatura en el estado normal, esto es, fuera del régimen superconductor.

Así pues, el compuesto OS presenta carácter aislante a bajas temperaturas consistente con el modelo polarónico de salto de intervalo variable (VRH-Variable Range Hopping)[10,11]. Por encima de 100 K, se observa un comportamiento metálico ya que la estructura electrónica se modifica creando una banda en la que se sitúa el nivel de Fermi E_F. La aparición de esta banda dentro del gap de Mott-Hubbard tiene lugar a partir de muy bajos niveles de dopado del estado inicial y no tiene un carácter Mott-Hubbard sino que el mecanismo que gobierna el transporte de carga parece estar relacionada con correlaciones antiferromagnéticas[11].

La oxidación en ozono (compuesto OOS) produce, además de la ya mencionada aparición del estado superconductor por debajo de ~ 32 K, una variación lineal de la resistividad con la temperatura por encima de esta temperatura que está relacionada con el comportamiento de *metal extraño* (*strange metal*), en el sentido que no sigue el comportamiento habitual de un líquido de Fermi. Esta fase electrónica se localiza en el diagrama de fases sobre la región de dopado óptimo[1] y se esperaría, por tanto, obtener para este contenido en oxígeno, la máxima T_C. Sin embargo, la oxidación a alta presión del compuesto (HPOS) eleva la T_C hasta los ~ 82 K con un estado normal en el que la relación entre la temperatura y la resistividad deja de ser lineal, lo cual sugiere un comportamiento similar o más próximo al de un líquido de Fermi propio de niveles de sobre-dopado. La misma situación ha sido observada en los compuestos de Yb preparados en este trabajo. Ello pues, indica que el que habitualmente se considera como nivel óptimo de dopaje en los cupratos superconductores, no lo es tal en este sistema, aspecto que trataremos en más profundidad al final del Capítulo.

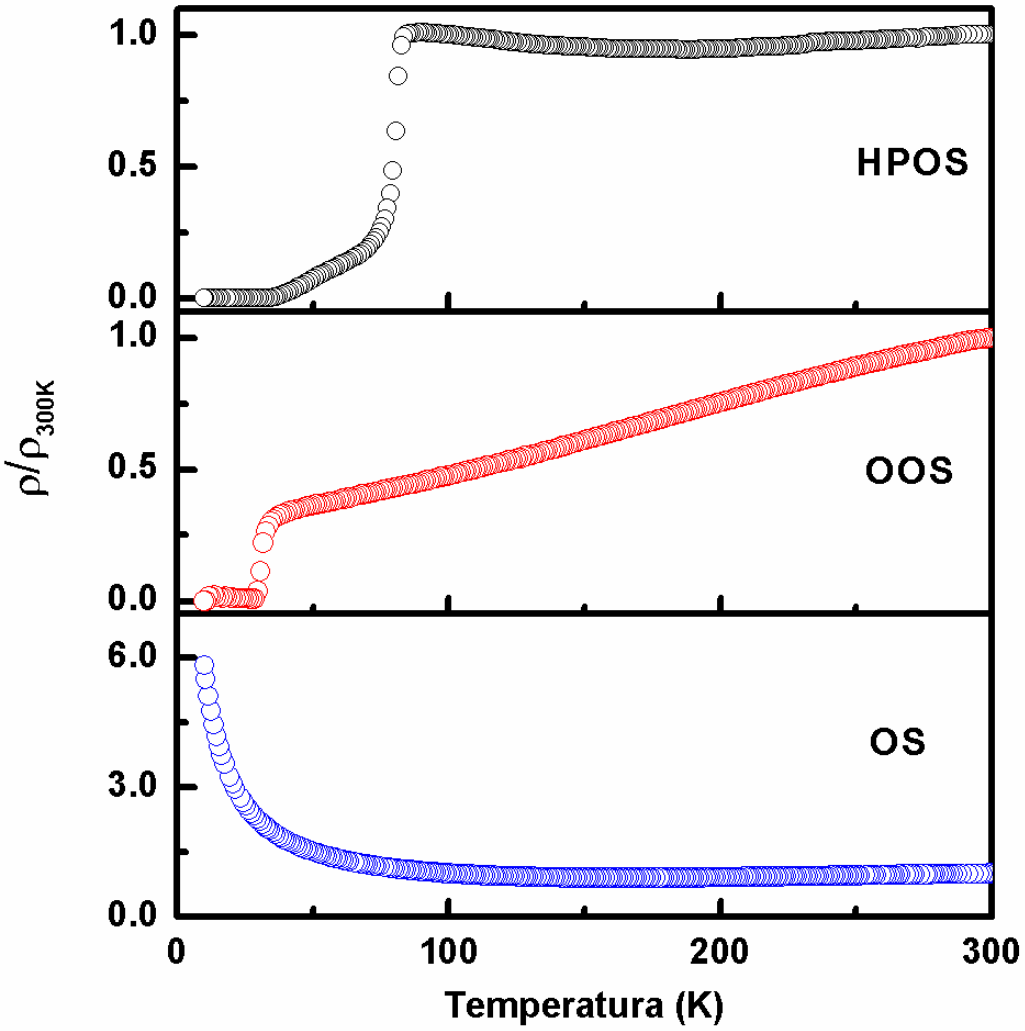

Figura 3. Curvas normalizadas de la variación de la resistividad con la temperatura de los compuestos OS (azul), OOS (rojo) y HPOS (negro).

4. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

La **Figura 4a** recoge los diagramas de NPD del óxido tras los diferentes tratamientos. Se ha llevado a cabo el refinamiento Rietveld de la estructura cristalina de los compuestos OS, OOS y HPOS con los datos de NPD usando la celda unidad tetragonal $a_p \times a_p \times 3a_p$, grupo espacial *P4/mmm*.

En la **Tabla 1** se presentan los parámetros de red, el volumen de la celda unidad, las posiciones cristalográficas y los valores de ajuste obtenidos tras el refinamiento Rietveld para los tres compuestos a 300 K y 4 K. La **Tabla 2** recoge las principales distancias y ángulos de enlace en la estructura para los tres compuestos a estas dos temperaturas.

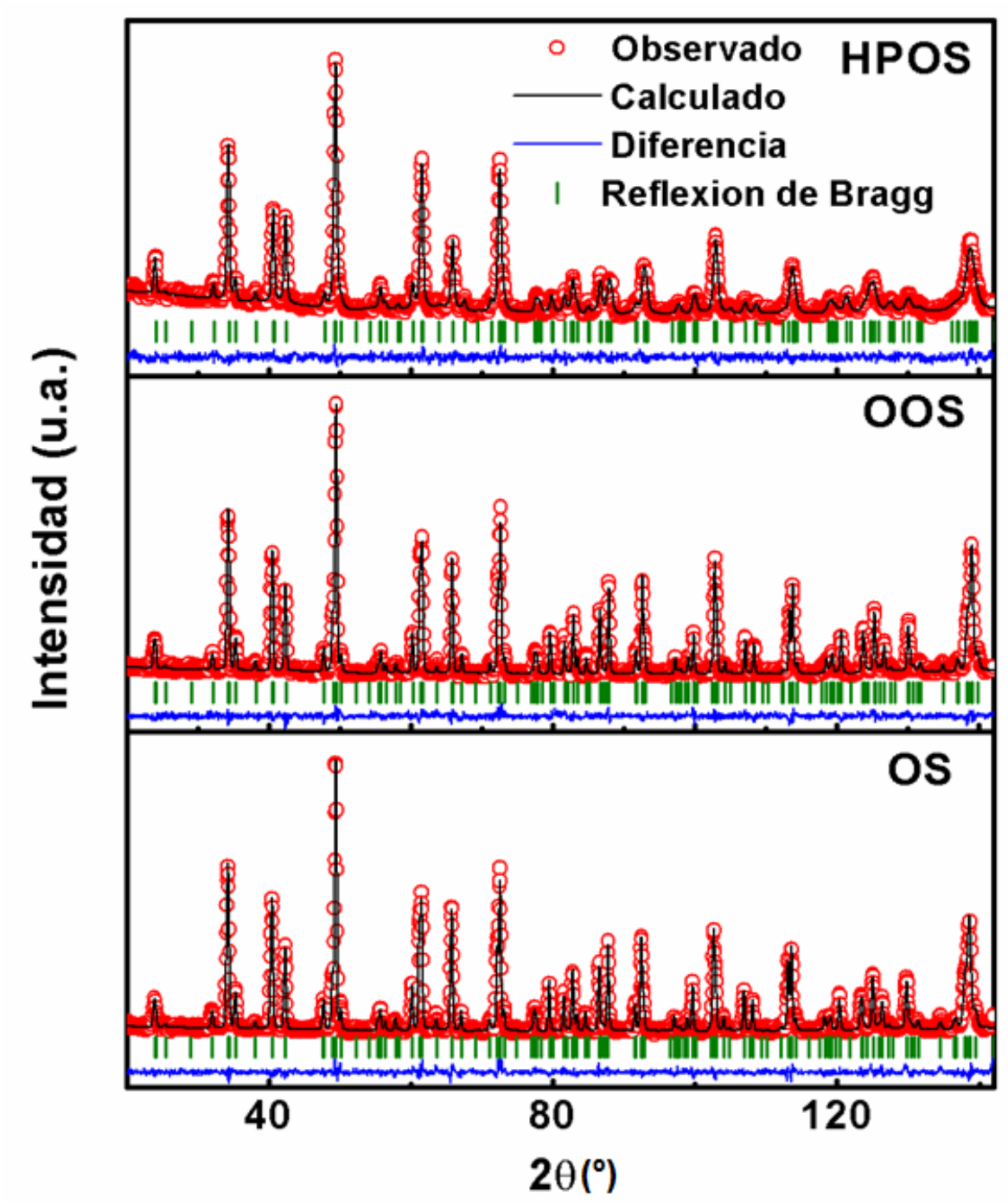

Figura 4. (a) Diagramas de NPD experimentales y calculados tras el refinamiento Rietveld de la estructura de los compuestos OS, OOS y HPOS de fórmula $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TmCu_2O_{7+\delta}$ a 300 K. En rojo aparece el diagrama de difracción experimental, en negro el calculado y la línea azul muestra la diferencia entre ambos. En verde se indican la posición de las reflexiones de Bragg asociadas al grupo espacial escogido. Se aprecian diferencias en las intensidades de alguno de los picos en torno a ~ 40º y ~ 65º. (b) Representación de la estructura cristalina de los óxidos del sistema $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TmCu_2O_{7+\delta}$.

Tabla 1. Parámetros cristalográficos obtenidos del refinamiento Rietveld de los datos de NPD a 300 K y 4 K de los compuestos OS, OOS y HPOS con fórmula $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TmCu_2O_{7+\delta}$ usando el grupo espacial *P4/mmm*..

	OS		**OOS**		**HPOS**	
	300 K	**4K**	**300 K**	**4K**	**300 K**	**4 K**
a (Å)	3.82146(2)	3.80264(3)	3.80364(2)	3.79739(2)	3.80822(9)	3.8008(1)
c (Å)	11.53524(1)	11.5036(1)	11.5291(1)	11.4868(1)	11.4624(4)	11.4326(5)
V (volumen, $Å^3$)	167.688(2)	166.342(2)	166.715(2)	165.641(2)	166.238(8)	165.161(9)
Mo1/Cu1 [1a (0,0,0)]						
B_{iso} ($Å^2$)	1.75(5)	1.27(6)	0.97(4)	0.81(5)	1.3(1)	1.1(2)
Cu2 [2g (0,0,z)]						
z	0.3577(1)	0.3569(2)	0.3564(1)	0.3562(1)	0.3551(3)	0.3543(4)
B_{iso} ($Å^2$)	0.28(3)	0.03(3)	0.37(2)	0.03(3)	0.80(7)	0.41(7)
Sr [2h (0.5,0.5,z)]						
z	0.1972(2)	0.1965(2)	0.1940(2)	0.1938(2)	0.1866(4)	0.1885(5)
B_{iso} ($Å^2$)	1.39(4)	0.74(4)	1.46(2)	0.66(4)	1.67(9)	1.2(1)
Tm [1d (0.5,0.5,0.5)]						
B_{iso} ($Å^2$)	0.35(4)	0.12(4)	0.44(4)	0.07(4)	0.14(8)	0.0(1)
O1 [4n (x,0.5,0)]						
x	0.122(7)	0.111(4)	0.109(3)	0.104(3)	0.105(6)	0.093(6)
Ocupación	0.16(1)	0.16	0.201(5)	0.201	0.31(7)	0.31
B_{iso} ($Å^2$)	3.5(3)	2.2(2)	3.31(2)	1.9(2)	2.3(4)	2.1(4)
O2 [8p (x,y,0)]						
x	0.738(6)	0.737(4)	0.752(4)	0.738(4)	0.74(1)	0.71(1)
y	0.428(5)	0.410(4)	0.418(4)	0.415(3)	0.47(3)	0.46(2)
Ocupación	0.096(6)	0.096	0.094(4)	0.094	0.06(7)	0.06
B_{iso} ($Å^2$)	3.5(3)	2.2(2)	3.31(2)	1.9(2)	2.3(4)	2.1(4)
O3 [2g (0,0,z)]						
z	0.3753(1)	0.3760(2)	0.3752(1)	0.3762(1)	0.1638(5)	0.1639(6)
Biso	0.71(2)	0.31(3)	0.73(2)	0.28(4)	1.9(5)	1.1(1)
O4 [4i (0.5,0,z)]						
z	0.1596(3)	0.16611(3)	0.1602(2)	0.1620(2)	0.3743(3)	0.3745(3)
B_{iso} ($Å^2$)	1.61(6)	1.11(5)	1.46(4)	1.03(5)	1.16(7)	0.79(7)
Contenido en oxígeno	7.42(7)	7.42	7.56(5)	7.56	7.7(1)	7.7
R_p	3.84	4.72	2.87	3.54	2.69	2.76
R_{wp}	4.89	6.00	3.58	4.51	3.37	3.49
χ^2	2.23	1.56	1.99	1.29	1.18	1.20

Tabla 2. Principales distancias de enlace M-O y RE-Sr en Å de los compuestos compuestos OS, OOS y HPOS con fórmula $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TmCu_2O_y$.

	OS		OOS		HPOS	
	300 K	**4K**	**300 K**	**4 K**	**300 K**	**4 K**
Cu1/Mo1-O1	1.962(7)	1.948(4)	1.947(3)	1.939(3)	1.946(5)	1.934(5)
Cu1/Mo1-O2	1.91(3)	1.85(2)	1.85(2)	1.86(2)	2.05(1)	2.08(7)
Cu1/Mo1-O2	2.40(2)	2.46(2)	2.41(2)	2.43(2)	2.2(1)	2.34(8)
Cu1/Mo1-O4	1.841(3)	1.853(4)	1.846(3)	1.861(3)	1.878(6)	1.874(7)
Cu2-O4	2.285(3)	2.253(4)	2.261(3)	2.231(3)	2.193(7)	2.177(9)
Cu2-O3	1.9170(3)	1.9139(3)	1.9142(3)	1.9125(3)	1.9168(6)	1.9144(7)
Tm-Sr	3.493(2)	3.491(3)	3.533(3)	3.517(2)	3.592(5)	3.561(6)
dintra	3.284(3)	3.291(3)	3.310(3)	3.303(4)	3.322(5)	3.331(7)
dinter/2	4.126(2)	4.106(2)	4.107(1)	4.092(2)	4.070(4)	4.051(5)

A partir de dichos resultados puede observarse que, tanto la oxidación en ozono como la realizada a alta presión originan un aumento de la ocupación de los sitios O1+O2 sin modificar la simetría de la celda unidad, reflejando así la inserción topotáctica del oxígeno en el óxido $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TmCu_2O_{7+\delta}$, ya intuida por PXRD. Bajo presión, la inserción de oxígeno es mayor que en corriente de ozono ($7+\delta = 7.69$ para el compuesto HPOS frente a 7.58 para el compuesto OOS). Es importante señalar que, con la oxidación, no sólo se produce un aumento de la ocupación global (O1+O2) sino también una redistribución en la ocupación y una modificación de la posición de los oxígenos O1 y O2 en el plano basal de la zona de reserva de carga como se ilustra en la **Figura 5**. De esta manera, se observa un incremento en la ocupación del oxígeno O1 más simétrico a expensas de una disminución en la ocupación de O2 menos simétrica, situación más acusada en el compuesto HPOS y que sugiere un aumento del índice de coordinación promedio de los átomos de Cu y Mo en la zona de reserva de carga. Además, a medida que aumenta el grado de oxidación en los compuestos $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TmCu_2O_{7+\delta}$, la posición del oxígeno O1 se acerca más a la arista de la celda unidad lo que indica que, la introducción progresiva de oxígeno, favorece que Cu y Mo alcancen la máxima coordinación.

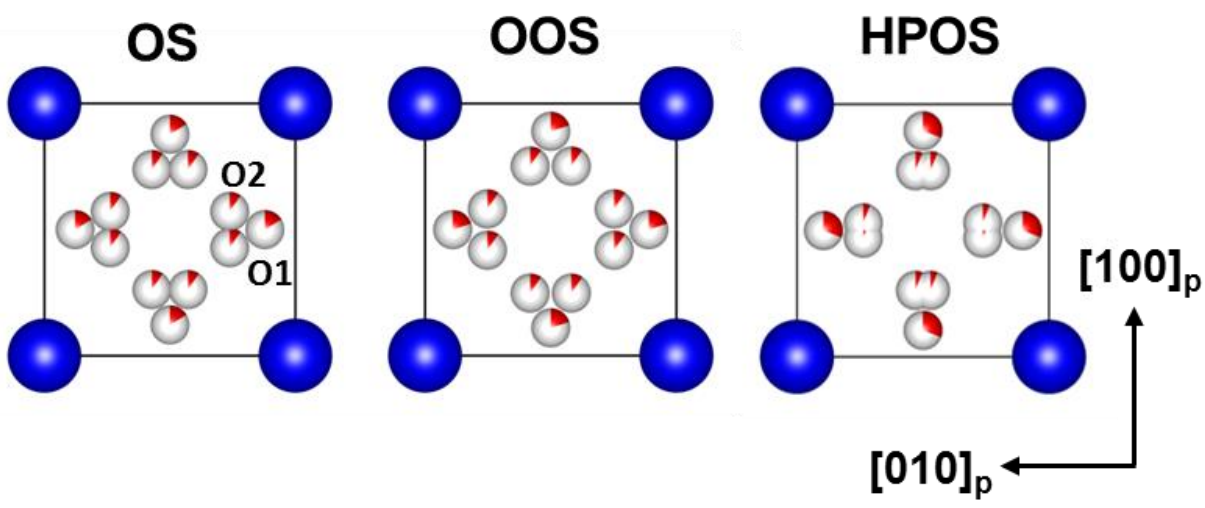

Figura 5. Distribución de los oxígenos O1 y O2 en la zona de reserva de carga del $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TmCu_2O_{7+\delta}$ en función del grado de oxidación (OS, OOS y HPOS). Las fracciones coloreadas en rojo en los oxígenos corresponden a su grado de ocupación.

Aunque la inserción de oxígenos no lleve cambios asociados en la simetría de la celda, no solo se observan modificaciones, no únicamente en la zona de reserva de carga sino en la ordenación de todos los átomos dentro de la estructura cristalina (**Figura 6a**) y con la consiguiente variación de las tres distancias características (apical, intra- e inter-bicapa) que se muestran en las **Figuras 6b-d**. La distancia apical, disminuye marcadamente con el grado de oxidación, siendo la causa principal del acortamiento de la celda a lo largo del eje c[12]. Esta disminución es resultado del movimiento conjunto de los átomos de Cu2 fuera de los planos superconductores CuO_2 y el acercamiento de los oxígenos apicales O3 hacia dichos planos. Junta a la modificación de esta distancia apical tiene lugar un movimiento coordinado de los demás átomos dentro de la estructura (**Figura 6a**). Así, el catión Sr^{2+} se aleja de los planos CuO_2 para acercarse a las zonas de reserva de carga. Teniendo en cuenta que parte de los huecos electrónicos generados como consecuencia de la inserción de oxígeno en la zona de reserva de carga son transferidos a los planos CuO_2 a través de los orbitales Cu dz^2, los desplazamientos de los diferentes átomos se producen para compensar el incremento de carga positiva en los planos CuO_2[13,14].

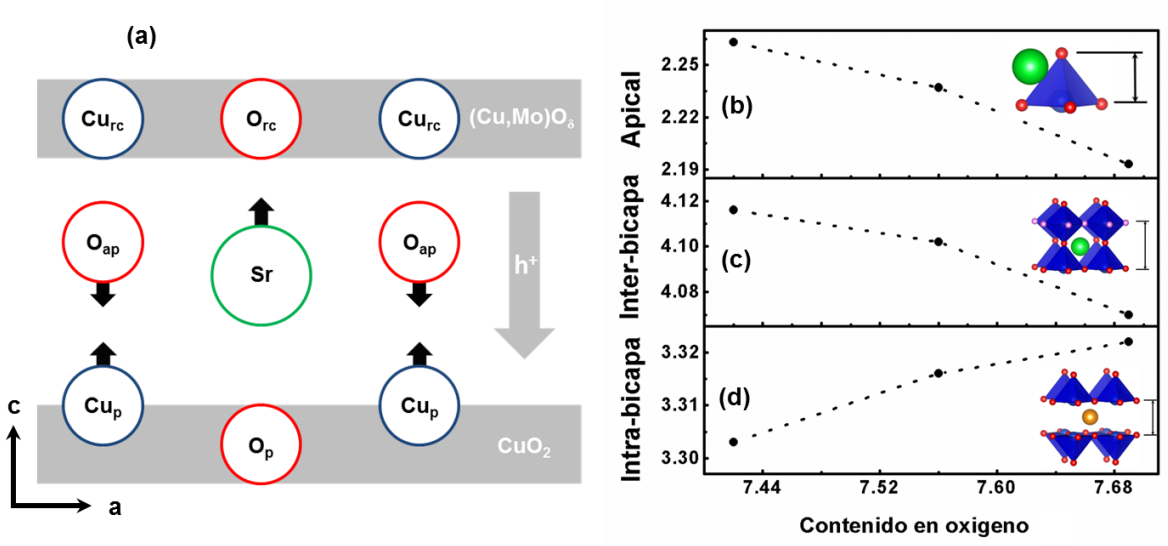

Figura 6. (a) Esquema de la parte de la celda unidad comprendida entre los planos CuO_2 y el bloque de reserva de carga a lo largo de la dirección [001]. La flecha gris indica la transferencia de huecos desde la zona de reserva de carga a los planos CuO_2 mientras que las flechas negras indican los desplazamientos reales de los átomos. En el lado derecho, se representa la evolución con la oxidación de las distancias apical (b), inter-bicapa (c) e intra-bicapa (d) del óxido $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TmCu_2O_{7+\delta}$.

La disminución de la distancia apical con el grado de oxidación lleva consigo la disminución de la distancia inter-bicapa a expensas del aumento de la distancia intra-bicapa. Esta modificación de las distancias características favorece, como ya habíamos comentado, el acoplamiento Josephson a lo largo de la estructura, aumentando la T_C[15,16] y, además, una redistribución de los huecos aumentando el nivel de dopado en los planos CuO_2.

Merece la pena apuntar que este óxido, $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TmCu_2O_{7.51}$, presenta inicialmente una distancia apical realmente corta, sugiriendo niveles de dopado muy elevados, incluso ¡superiores al nivel de dopado óptimo[3]!. Así pues, el contenido en oxígeno para este compuesto es realmente llamativo. Si se estima el estado de oxidación promedio del Cu a partir del contenido en oxígeno, asumiendo una carga 6+ para el Mo, se obtienen valores de 2.24(3) para el compuesto OS, 2.34(2) para el compuesto OOS y 2.43(7) para el compuesto HPOS; valores que tienden a alejarse del nivel óptimo con la oxidación pero que justifican las distancias Cu-O_{apical} tan cortas. Así pues, los altos contenidos en oxígeno obtenidos situarían a estos tres compuestos en la región de sobredopado del diagrama de fases convencional; formalmente pues, debería disminuir la T_C con la oxidación, situación opuesta a la que aquí tiene lugar. A tenor de los resultados en el óxido $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TmCu_2O_{7+\delta}$ en función del tratamiento oxidativo, se intuye una fuerte dependencia de las propiedades

supeconductoras del material con el grado de oxidación, por lo que se hace necesario un análisis más detallado de la estructura electrónica del Cu con objeto de explicar esta situación.

5. ANÁLISIS DE LA ESTRUCTURA ELECTRÓNICA: ESPECTROSCOPIA EELS Y ANÁLISIS BVS

A partir de la espectroscopía EELS en el borde Cu-L_3, se han determinado los estados de oxidación promedio del Cu, presentando los valores 2.29, 2.38 y 2.42 para los compuestos OS, OOS y HPOS, respectivamente. Como era de esperar, se observa un mayor estado de oxidación para el Cu a medida que aumenta el contenido en oxígeno del compuesto y este, a su vez, en función de la intensidad de la oxidación. Estos valores coinciden con los también elevados valores obtenidos a partir del contenido en oxígeno (2.24 para el compuesto OS, 2.34 para el compuesto OOS y 2.43 para el compuesto HPOS). A través del análisis BVS, se estima un estado de oxidación del Cu dentro de los planos CuO_2 de 2.45 para el compuesto OS, 2.49 para el compuesto OOS y 2.54 para el compuesto HPOS. Se observa, así también mediante BVS, un evidente aumento en el estado de oxidación del Cu con el grado de oxidación en los diferentes compuestos.

La **Figura 7** recoge los bordes O-K de los espectros EELS del $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TmCu_2O_{7+\delta}$ (OS, OOS y HPOS). La transferencia espectral hacia menores energías en el borde O-K a medida que aumenta el grado de oxidación del óxido, refleja la inyección de huecos en los planos CuO_2 con la oxidación[17,18].

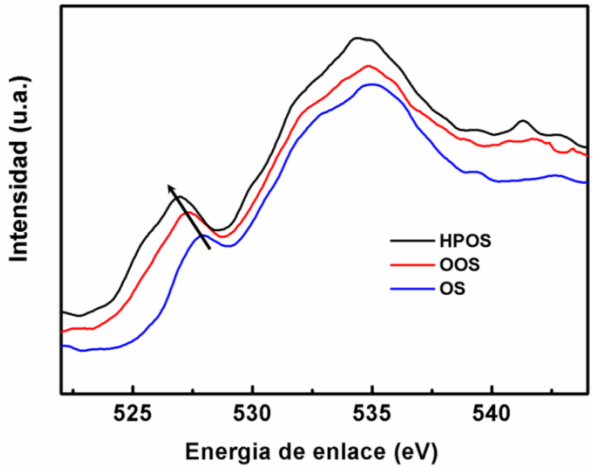

Figura 7. Bordes O-K del espectro EELS de los tres compuestos OS, OOS y HPOS. La flecha refleja el desplazamiento del pre-pico a menores energías.

Estos resultados confirman, pues, el alto estado de oxidación promedio del Cu y la gran cantidad de huecos presentes en los planos superconductores CuO_2 en el óxido $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TmCu_2O_{7+\delta}$ en cualquiera de los grados de oxidación estudiados.

En la **Figura 8** se ilustra la dependencia de la T_C con el estado de oxidación del cobre (calculado por el método BVS) para distintas familias de cupratos bicapa, incluyendo el sistema aquí estudiado. Puede observarse que en la mayoría de las familias la región superconductora se produce para estados de oxidación del cobre entre 2.06 y 2.31 con máximos valores de Tc en torno a $0.06 < p < 0.31$ y un máximo hacia 2.16, valores correspondientes al de dopado óptimo $p_{óptimo}$[1–3]. Sin embargo, en el presente sistema establecemos que la región superconductora se desplaza en el diagrama de fases hacia niveles de dopado considerablemente mayores **Figura 8**.

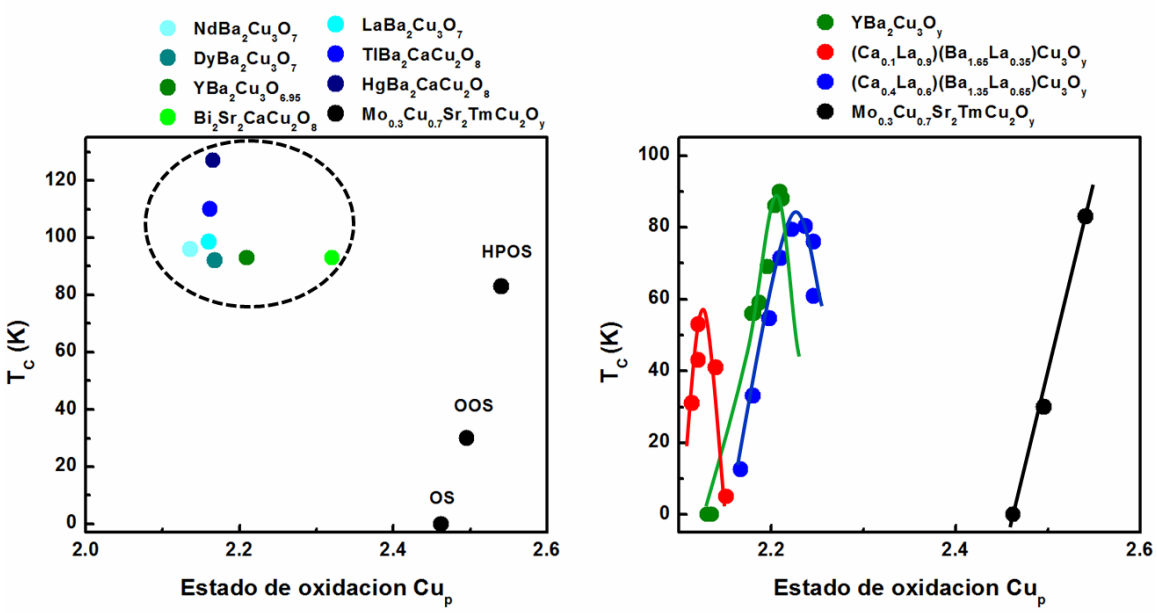

Figura 8. Representación de la T_C en función del estado de oxidación del Cu para distintas familias de cupratos bicapa. Comparación del nivel de dopado óptimo entre distintos compuestos (izquierda) y entre distintos compuestos con variación en su nivel de dopado (derecha). El estado de oxidación de Cu_p se ha calculado a partir del análisis BVS tomando las distancias de cada uno de los cupratos bicapa: $NdBa_2Cu_3O_7$[19], $DyBa_2Cu_3O_7$[19], $YBa_2Cu_3O_7$[13], $LaBa_2Cu_3O_7$[19], $Bi_2Ba_2CaCu_2O_8$[20], $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$[21], $HgBa_2CaCu_2O_6$[22], $(Ca_{0.1}La_{0.9})(Ba_{1.65}La_{0.35})Cu_3O_{7-\delta}$[23] y $(Ca_{0.4}La_{0.6})(Ba_{1.35}La_{0.65})Cu_3O_{7-\delta}$[23].

Además, no sólo hay un desplazamiento de la región superconductora hacia niveles considerados de sobredopado en el diagrama convencional, sino que los resultados de resistividad en el estado normal indican también que este sistema presenta una

correspondencia diferente entre la región superconductora y la del estado normal en comparación con los cupratos más conocidos (i.e: $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ e $YBa_2Cu_3O_y$) reflejados en el diagrama de fases convencional. Aun así, el transporte en el estado normal no se corresponde con los niveles de dopado tan altos obtenidos, es decir, que también el estado normal se ha desplazado hacia niveles mayores de dopado, aunque no de una forma tan considerable como la de la semielipse superconductora. En la **Figura 9** se recoge un esquema del diagrama de fases del sistema $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TRCu_2O_{7+\delta}$, que establecemos a partir de los resultados de este trabajo, en comparación con el diagrama convencionalmente aceptado para cupratos superconductores.

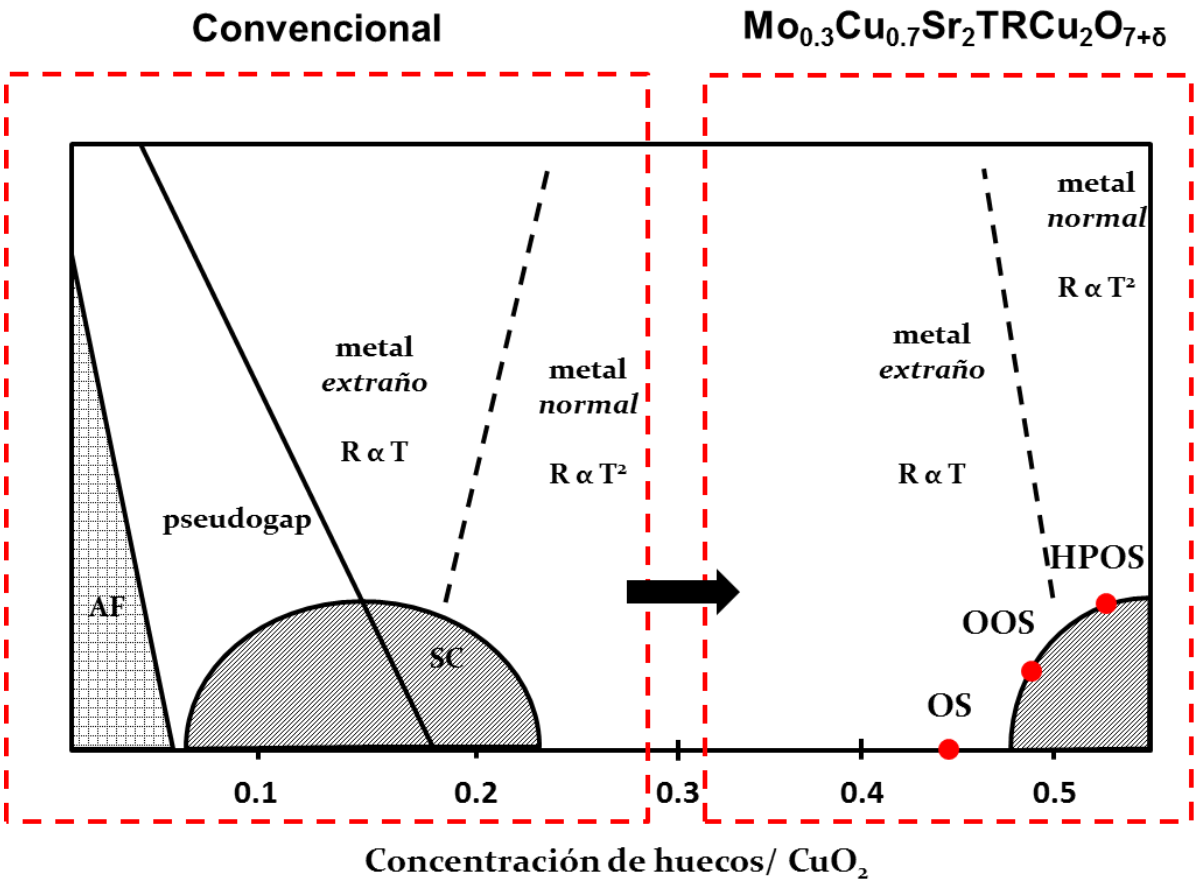

Figura 9. Representación esquemática del diagrama de fases del sistema $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TRCu_2O_{7+\delta}$ deducido del presente trabajo y en comparación con el diagrama tradicionalmente aceptado para los cupratos superconductores.

Este nuevo diagrama de fases podría tener su origen en la naturaleza de los huecos dentro de este sistema de cupratos. Por un lado, para justificar la máxima T_C en la región de sobredopado[24], algunos autores han sugerido una ***condensación parcial*** de los huecos.

Además, la nueva correspondencia entre la región normal y la región superconductora se puede atribuir a bajas movilidades de estos portadores de carga.

De esta manera, los resultados que aquí se muestran sugieren que este sistema es un claro ejemplo de la relación de la T_C con la densidad del superfluído en lugar de con el nivel de dopado *p* para establecer una relación universal como recientemente ha sido apuntado por Bozòvoic *et al*[25]. Una ampliación del estudio de estos sistemas a través del análisis de algunas propiedades de transporte como el coeficiente Hall o el coeficiente Seebeck o la espectroscopía de muones arrojaría más luz en la comprensión de sus inusuales propiedades.

6. CONCLUSIONES

Hemos preparado el óxido $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TmCu_2O_{7+\delta}$ por el método cerámico. La inserción topotáctica de oxígeno en las zonas de reserva de carga se ha llevado a cabo por medio de tratamientos en ozono y a alta presión de oxígeno, resultando este último, en mayores contenidos de oxígeno.

Como ya apuntábamos en el capítulo anterior, la sustitución parcial de Cu por Mo en la zona de la reserva de carga permite alcanzar altos contenidos en oxígeno que conducen a niveles de dopado inusualmente elevados en los planos CuO_2, situando a todos los compuestos del sistema en la región de sobre-dopado del diagrama de fases convencionalmente aceptado para los cupratos superconductores. La evolución de la T_C con el grado de oxidación en el compuesto $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TmCu_2O_{7+\delta}$ cuestiona la relación universal p-T_C para los cupratos superconductores al desplazar la región superconductora a (mucho) mayores niveles de dopado a la vez que rompe la correspondencia habitual entre el estado normal y el superconductor.

El nuevo diagrama de fases se puede atribuir a la baja movilidad y capacidad de condensación de los huecos dentro de este sistema superconductor.

Sobre la base del diagrama de fases inferido para este sistema, la evolución del nivel de dopado en función del tamaño de la tierra rara cobra sentido, como ya apuntábamos en el capítulo anterior. El desorden en los compuestos de TR más grandes reduce la concentración de huecos en los planos CuO_2, situándolos en la región de bajo-dopado, esto es fuera de la región superconductora. De esta manera, el grado de orden/desorden podría estar teniendo un

efecto importante sobre la emergencia de las propiedades superconductoras en el sistema al modificar el nivel de dopado.

7. CONCLUSIONS

This Chapter deals with the influence of the oxidation degree over the superconducting properties of the $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TmCu_2O_{7+\delta}$ oxide. To that end, we have inserted oxygen topochemically within the charge reservoir blocks through the ozone treatment and under high pressure at the presence of an oxidizing agent (*i.e.*: $KClO_3$), resulting in oxygen contents of 7.56 and 7.7, respectively with corresponding T_{Cs} of 32 and 82 K.

As we have pointed out in the Chapter III, partial substitution of Cu by Mo within the charge reservoir layer allows very high doping levels to be stabilized. This drives the system towards the overdoped region in the conventionally accepted phase diagram of superconducting cuprates. Thus, the T_C evolution as a function of the oxidation degree in $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TmCu_2O_{7+\delta}$ challenges the universal relationship p-T_C for the superconducting cuprates due to the shifting of the superconducting region to (much) higher doping level as well as breaking the common correspondence between the normal and superconducting state.

The *new* phase diagram can be attributed to the low mobility and the limited condensation capacity of holes within this superconducting system.

On the basis of this phase diagram, the doping level evolution as a function of the RE size holds a phiscally sensible trend, as we have noted in the previous Chapter. Disorder in the oxides of bigger Rare Earth decreases the amount of charge carriers within the superconducting planes CuO_2, placing those compounds in the underdoped region of the new phase diagram, meaning that they are not in the superconducting regime. Therefore, the order/disorder degree could be affecting the emergence of the superconducting properties in the $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2RECu_2O_{7+\delta}$ system by modifying the hole doping level.

8. REFERENCIAS

1. Takagi, H. *et al.* Systematic evolution of temperature-dependent resistivity in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. *Phys. Rev. Lett.* **69,** 2975–2978 (1992).

2. Tallon, J. L. The relationship between bond-valence sums and Tc in cuprate

superconductors. *Phys. C Supercond.* **168**, 85–90 (1990).

3. Zhang, H. & Sato, H. Universal relationship between Tc and the hole content in p-type cuprate superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1697–1699 (1993).

4. Ono, A. High-Pressure Synthesis of Mo-Containing 1212 and 1222 Compounds, (Cu, Mo)$Sr_2YCu_2O_z$ and (Cu, Mo)Sr_2 (Y, Ce)$_2$ Cu_2O_z . *Jpn. J. Appl. Phys.* **3er2,** 4517–4520 (1993).

5. Morita, Y., Nagai, T., Matsui, Y., Yamauchi, H. & Karppinen, M. High-T c superconductivity in three-fluorite-layer copper oxides. II. (Cu , Mo)Sr_2(Ce ,Y)$_3Cu_2O_{11+\delta}$. *Phys. Rev. B* **70,** 174515 (2004).

6. Chmaissem, O., Grigoraviciute, I., Yamauchi, H., Karppinen, M. & Marezio, M. Superconductivity and oxygen ordering correlations in the homologous series of (Cu,Mo)Sr2(Ce,Y)$_sCu_2O_{5+2s+\delta}$.. *Phys. Rev. B* **82,** 104507 (2010).

7. Marik, S., Labrugere, C., Toulemonde, O., Morán, E. & Alario-Franco, M. A. Core-level photoemission spectra of $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2ErCu_2O_y$, a superconducting perovskite derivative. Unconventional structure–property relationships. *Dalt. Trans.* **44,** 10795–10805 (2015).

8. Hemley, R. J., Jephcoat, A. P., Mao, H. K., Ming, L. C. & Manghnani, M. H. Pressure-induced amorphization of crystalline silica. *Nature* **334**, 52–54 (1988).

9. Hazen, R. M., Finger, L. W., Hemley, R. J. & Mao, H. K. High-pressure crystal chemistry and amorphization of α-quartz. *Solid State Commun.* **72**, 507–511 (1989).

10. Kastner, M. A., Birgeneau, R. J., Shirane, G. & Endoh, Y. Magnetic, transport, and optical properties of monolayer copper oxides. *Rev. Mod. Phys.* **70**, 897–928 (2002).

11. Ando, Y., Lavrov, A. N., Komiya, S., Segawa, K. & Sun, X. F. Mobility of the doped holes and the antiferromagnetic correlations in underdoped high-Tccuprates. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 1–4 (2001).

12. Liang, R., Bonn, D. A. & Hardy, W. N. Evaluation of CuO 2 plane hole doping in $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ single crystals. *Phys. Rev. B* **73,** 180505 (2006).

13. Cava, R. J. *et al.* Structural anomalies, oxygen ordering and superconductivity in oxygen deficient $Ba_2YCu_3O_x$. *Phys. C Supercond.* **165,** 419–433 (1990).

14. Božin, E. S. *et al.* Charge-screening role of c-axis atomic displacements in $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ and related superconductors. *Phys. Rev. B* **93,** 054523 (2016).

15. Hu, W. *et al.* Optically enhanced coherent transport in $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ by ultrafast redistribution of interlayer coupling. *Nat. Mater.* **13,** 705–711 (2014).

16. Mankowsky, R. *et al.* Nonlinear lattice dynamics as a basis for enhanced superconductivity in $YBa_2Cu_3O_{6.5}$. *Nature* **516,** 71–73 (2014).

17. Fink, J. *et al.* Electron energy-loss and x-ray absorption spectroscopy of cuprate superconductors and related compounds. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **66**, 395–452 (1994).

18. Grigoraviciute, I. *et al.* Electronic Structures, Hole-Doping, and Superconductivity of the *s* = 1, 2, 3, and 4 Members of the (Cu,Mo)-12 *s* 2 Homologous Series of Superconductive Copper Oxides. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 838–841 (2010).

19. Guillaume, M *et al*. A systematic low-temperature neutron diffraction study of the $RBa_2Cu_3O_x$ (R=yttrium and rare earths; x=6 and 7) compounds. *J. Phys. Condens. Matter* **6,**7693-7976 (1994).

20. Pham, A. Q. *et al.* Synthesis and characterization of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ without excess oxygen. *Phys. C Supercond.* **191,** 77–84 (1992).

21. Subramanian, M. A. *et al.* Crystal structure of the high-temperature superconductor $TI_2Ba_2CaCu_2O_8$. *Nature* **332,** 420–422 (1988).

22. Hunter, B. A. *et al.* Pressure-induced structural changes in superconducting $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ (n = 1, 2, 3) compounds. *Phys. C Supercond.* **221,** 1–10 (1994).

23. Chmaissem, O., Eckstein, Y. & Kuper, C. G. Structure and a bond-valence-sum study of the 1-2-3 superconductors (Ca_xLa_{1-x}) $(Ba_{1.75-x}La_{0.25+x})Cu_3O_y$ and $YBa_2Cu_3O_y$.. *Phys. Rev. B* **63,** 174510 (2001).

24. Gauzzi, A. *et al.* Bulk superconductivity at 84 K in the strongly overdoped regime of

cuprates. *Phys. Rev. B* **94**, 180509 (2016).

25. Božović, I., He, X., Wu, J. & Bollinger, A. T. Dependence of the critical temperature in overdoped copper oxides on superfluid density. *Nature* **536**, 309–311 (2016).

V. Resultados y Discusión

Efecto del orden estructural sobre las propiedades eléctricas y electroquímicas del sistema: $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$

1. INTRODUCCIÓN

Perovskitas de fórmula general $TRBaB_2O_{5+\delta}$ (B = Mn, Fe y Co) con orden laminar de los átomos TR y Ba, y con subred aniónica no estequiométrica (presencia de vacantes aniónicas) pueden presentar importantes propiedades eléctricas y electroquímicas que impliquen su potencial aplicación como electrodos en pilas de combustible tipo SOFC. En cuanto a las propiedades eléctricas, es de destacar la conductividad mixta (iónica y electrónica), que juega un papel fundamental en las mencionadas aplicaciones. La localización de las vacantes aniónicas en los planos $(TRO)_x$ (ver **Figura 14** de la Introducción) permite una conductividad iónica bidimensional de los aniones óxido superior a la conductividad 3D que supondría que las vacantes se encontraran al azar en la estructura cristalina, hecho que ocurre cuando estos óxidos presentan desorden catiónico. Junto con una alta conductividad mixta, los materiales con aplicaciones como electrodos en pilas de combustible tipo SOFC deben presentar buenas propiedades catalíticas para la reducción del oxígeno (como cátodos), para la oxidación del combustible (como ánodos) o en ambos tipos de reacciones para electrodos simétricos, además de una gran estabilidad térmica y química a altas temperaturas, lo que supone una nula o muy baja reactividad con el resto de componentes de la pila. En particular, las perovskitas laminares basadas en Co, de fórmula $TRBaCo_2O_{5+\delta}$ resultan ser prometedores candidatos como cátodos de pilas de combustible de temperaturas intermedias o bajas. La reducción de la temperatura de operación de estos materiales se debe a su elevada conducción iónica asociada a la presencia de vacantes localizadas en los planos $(TRO)_x$ como consecuencia del orden laminar entre Ba y TR[1–5] junto con su alta actividad electro catálitica para la reducción del oxígeno[6–9]. Sin embargo, estos materiales muestran altos coeficientes de expansión térmicas asociados a variaciones significativas del contenido en oxígeno en función de la temperatura y a transiciones de espín del Co^{3+}, además de reactividad con ciertos electrolitos y del elevado coste del cobalto.

Los estudios basados en la sustitución de Co por otros elementos de transición en perovskitas laminares con fórmula general $TRBaCo_{2-x}M_xO_{5+\delta}$ (TR = La, Pr, Nd y Gd, M = Mn, Fe) están encaminados a mejorar las propiedades de estos óxidos como electrodos en pilas IT-SOFCs [10-20]. En concreto, la sustitución de Co por Fe, disminuye los coeficientes de expansión térmica manteniendo bajas las resistencia de área específica ASR[12,13,15]. No obstante, el intervalo de sustitución está limitado a $x < 1.2$ debido, presumiblemente, a la dificultad de estabilizar al

aire el Fe en estados de oxidación menores de 3+ [12]. La sustitución de Gd y Ba por Ca podría extender el contenido en Fe del sistema evitando la formación del $GdFeO_3$ como fase secundaria. A su vez, la inserción de Ca en las posiciones A de la perovskita podría modificar la localización de las vacantes aniónicas en la estructura cristalina. La sustitución de Ba por Ca puede también prevenir la segregación de Ba, aumentando la estabilidad del compuesto, tanto en atmósfera de aire como de CO_2, como previamente se ha reportado en el compuesto $NdBa_{0.75}Ca_{0.25}Co_2O_{5+\delta}$ [21].

Teniendo en cuenta todas estas consideraciones previas, hemos estudiado la familia de compuestos $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ con el objetivo de incrementar el intervalo de sustitución de Co por Fe y su estabilidad al aire, analizando si la influencia de la sustitución de Gd y Ba por Ca en la estructura cristalina y como consecuencia, en las propiedades eléctricas y electroquímicas.

2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR

Los compuestos de la familia $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ se han preparado por el método cerámico convencional utilizando como reactivos de partida Gd_2O_3 (Aldrich 99.99%), Tb_4O_7 (Aldrich 99.99%), $BaCO_3$ (Aldrich 99.99%), $CaCO_3$ (Merck 99.7%), Co_2O_3 y Fe_2O_3 (Aldrich 99.99%). Cabe mencionar que antes de mezclarlos, es necesario un tratamiento térmico previo de los carbonatos a 623 K para evitar la humedad y otro en el caso del Gd_2O_3 a 1173 K con objeto de evitar la formación de $Gd(OH)_3$ y carbonatos. Se han mezclado los reactivos en las correspondientes cantidades estequiométricas y se han calentado a 1173 K en aire para descomponer el $BaCO_3$ y el $CaCO_3$. Tras este tratamiento se han preparado pastillas realizándose dos tratamientos térmicos sucesivos de 24 horas a 1473 K en aire con moliendas intermedias.

En la **Figura 1** se recogen los diagramas de difracción de rayos X en polvo (PXRD) de varios compuestos de la familia $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$. Los intentos realizados para preparar fases con valores de x inferiores o iguales a 1.2 dan lugar a diferentes mezclas de fases con estructuras relacionadas con la perovskita (indicadas, cada una de ellas, con líneas púrpura y naranja en la **Figura 1**). Para composiciones correspondientes a valores de x superiores a 1.2, los diagramas de difracción parecen característicos de compuestos monofásicos con estructura derivada de la perovskita. En ellos aparecen reflexiones a bajos ángulos que no son

consistentes con la superestructura doble característica de los compuestos $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$, indicando, por tanto, una diferente modulación. Además, estas reflexiones indicativas de la existencia de una superestructura de orden superior a 2 se modifican al variar la composición; en los compuestos de composición correspondiente a x = 1.4 y 1.6 se observa una reflexión a ~ 9.5° (indicada con flecha azul) mientras que en el compuesto correspondiente a x = 2 esta reflexión se observa a ~ 7.5° (indicada con flecha roja). Esto sugiere la formación de superestructuras diferentes en función de la presencia de Co en el compuesto. Cabe destacar que para el compuesto conteniendo menor cantidad de Co (x = 1.8) se observan ambas reflexiones a ~ 7.5° y 9.5º lo que indica que esta composición no es monofásica sino que se trata de una mezcla de fases que contiene ambas superestructuras. Esto puede ser debido a una composición variable de Co dentro de la muestra con regiones conteniendo únicamente Fe y otras regiones conteniendo mayor contenido en Co de 0.2.

En este capítulo nos centraremos en los compuestos de Co y Fe ya que su estructura, como veremos, presenta características muy interesantes desde el punto de vista de sus propiedades electroquímicas. Por el contrario, el compuesto de Fe (correspondiente a x = 2) presenta una estructura cristalina más interesante para el estudio de otras propiedades, como veremos en un capítulo posterior. En concreto, hemos centrado el estudio en el óxido de composición $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5+\delta}$ (x = 1.4)[22].

Antes de iniciar la caracterización estructural y de las propiedades electroquímicas del compuesto $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5+\delta}$, hemos determinado su contenido en oxígeno. En primer lugar, hemos evaluado el estado de oxidación del Fe a través de experimentos de EELS (**Figura 2**). La relación de intensidades L_3/L_2 en el borde Fe-$L_{3,2}$ corresponde a un estado de oxidación promedio para el Fe en este óxido de 2.84 ± 0.04. El contenido en oxígeno del compuesto $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5+\delta}$, determinado por valoración redox, corresponde a un valor $\delta = 0.41 \pm 0.09$. Teniendo en cuenta el estado de oxidación promedio del Fe determinado por EELS en combinación con el contenido en oxígeno determinado por valoración, el estado de oxidación promedio para el Co es de 3.4±0.1. Por tanto, la fórmula del compuesto es $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$.

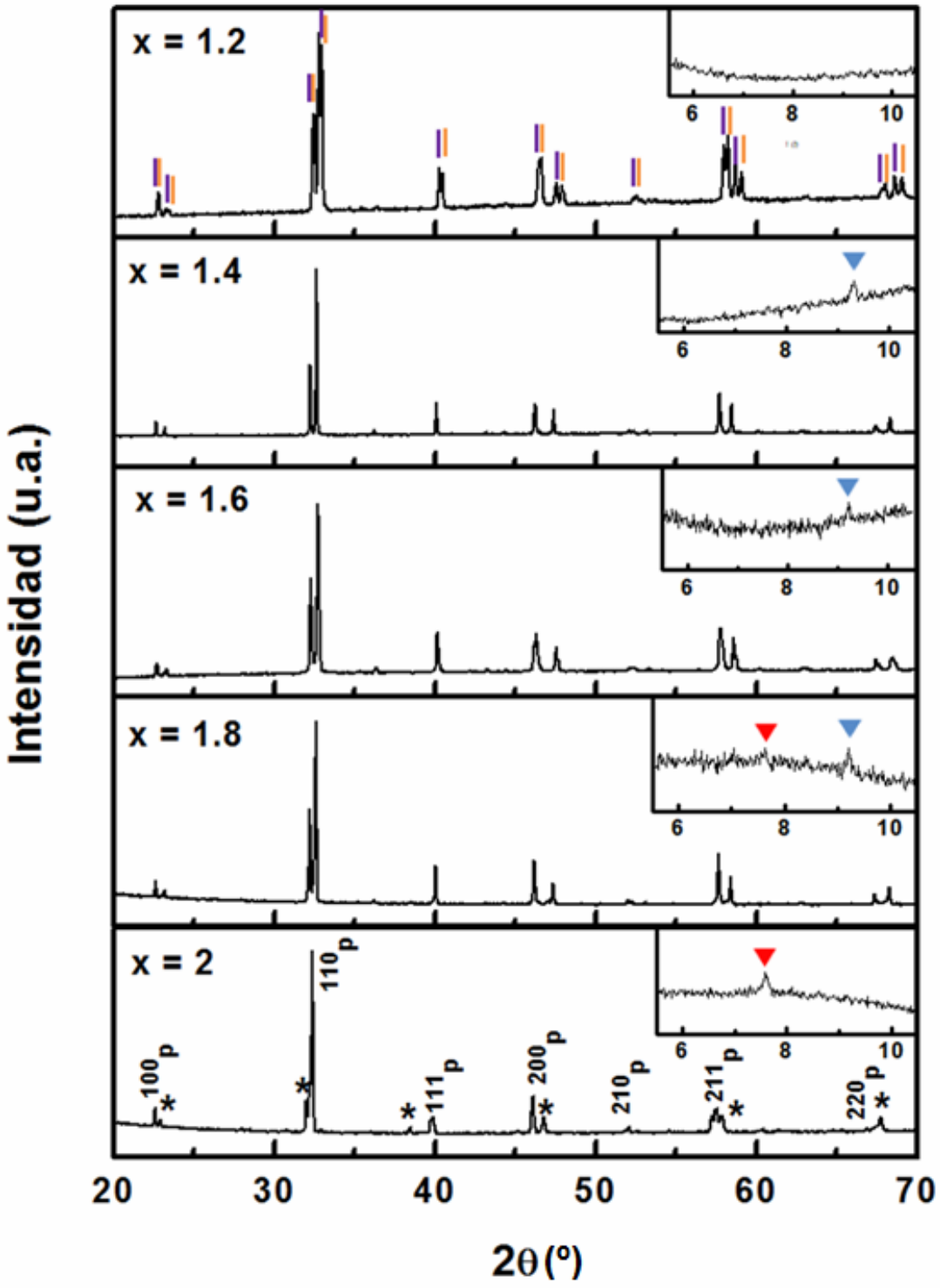

Figura 1. Diagramas de PXRD de los óxidos de la familia $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ (x = 1.2-2) recogidos a temperatura ambiente. Se indican las reflexiones asociadas a la estructura de la perovskita cúbica con sus correspondientes índices de Miller. En la composición x = 1.2, se indican con líneas púrpura y naranja las reflexiones de la fase $2a_p$ y la fase con mayor periodicidad, respectivamente. En los recuadros se recoge el intervalo del diagrama a bajos ángulos donde se indican las reflexiones a ~ 7.5° y ~ 9.5° en rojo y en azul respectivamente.

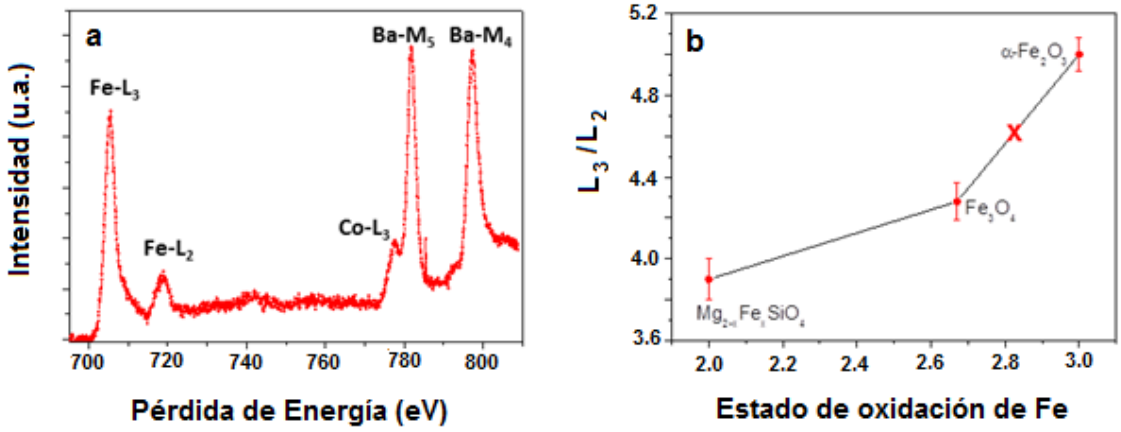

Figura 2. Análisis EELS del compuesto $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5+\delta}$, (a) Espectro EELS del compuesto de los bordes de ionización Fe-$L_{3,2}$, Co-L_2, Ba-$M_{5,4}$. (b) Representación gráfica de la relación de intensidades Fe-L_3/L_2 en función del estado de oxidación del Fe en tres compuestos de Fe utilizados como patrones. Se indica con una cruz roja la relación de intensidades Fe-L_3/L_2 del compuesto $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5+\delta}$.

3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

3.1. SAED y HRTEM

El análisis estructural del compuesto de fórmula $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$ se ha iniciado a través del estudio de los diagramas de SAED y de las imágenes de HRTEM. La **Figura 2** muestra tres diagramas de SAED de un cristal de $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$ indexados de acuerdo a la estructura perovskita cúbica e imágenes de microscopia electrónica de alta resolución a lo largo de los ejes de zona $[010]_p$ y $[-110]_p$. El diagrama de SAED a lo largo del eje de zona $[001]_p$ sólo muestra reflexiones características de la estructura perovskita cúbica. Sin embargo, en el diagrama de SAED a lo largo del eje de zona $[010]_p$ aparecen reflexiones extra a $G_p \pm 1/5$ (001)*, lo que indica una modulación de la estructura cristalina de orden 5 a lo largo de la dirección $[001]_p$. La correspondiente imagen de HRTEM muestra diferencias de contraste indicando una periodicidad $5a_p$ a lo largo de $[001]_p$. Sin embargo, el diagrama de SAED a lo largo del eje de zona $[-110]_p$ presenta extinciones y reflexiones de superestructura indicando una modulación de orden 10 a lo largo de la dirección $[001]_p$ y la correspondiente imagen HRTEM también muestra las diferencias de contraste de acuerdo con una periodicidad $10a_p$. Por tanto, la construcción de la red recíproca a partir de los diagramas SAED y las imágenes HRTEM a lo largo de los diferentes ejes de zona indican que la

estructura cristalina de $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$ consiste en una superestructura derivada de la estructura perovskita con celda unidad $\sqrt{2}a_p\ x\ \sqrt{2}b_p\ \ x\ 10c_p$.

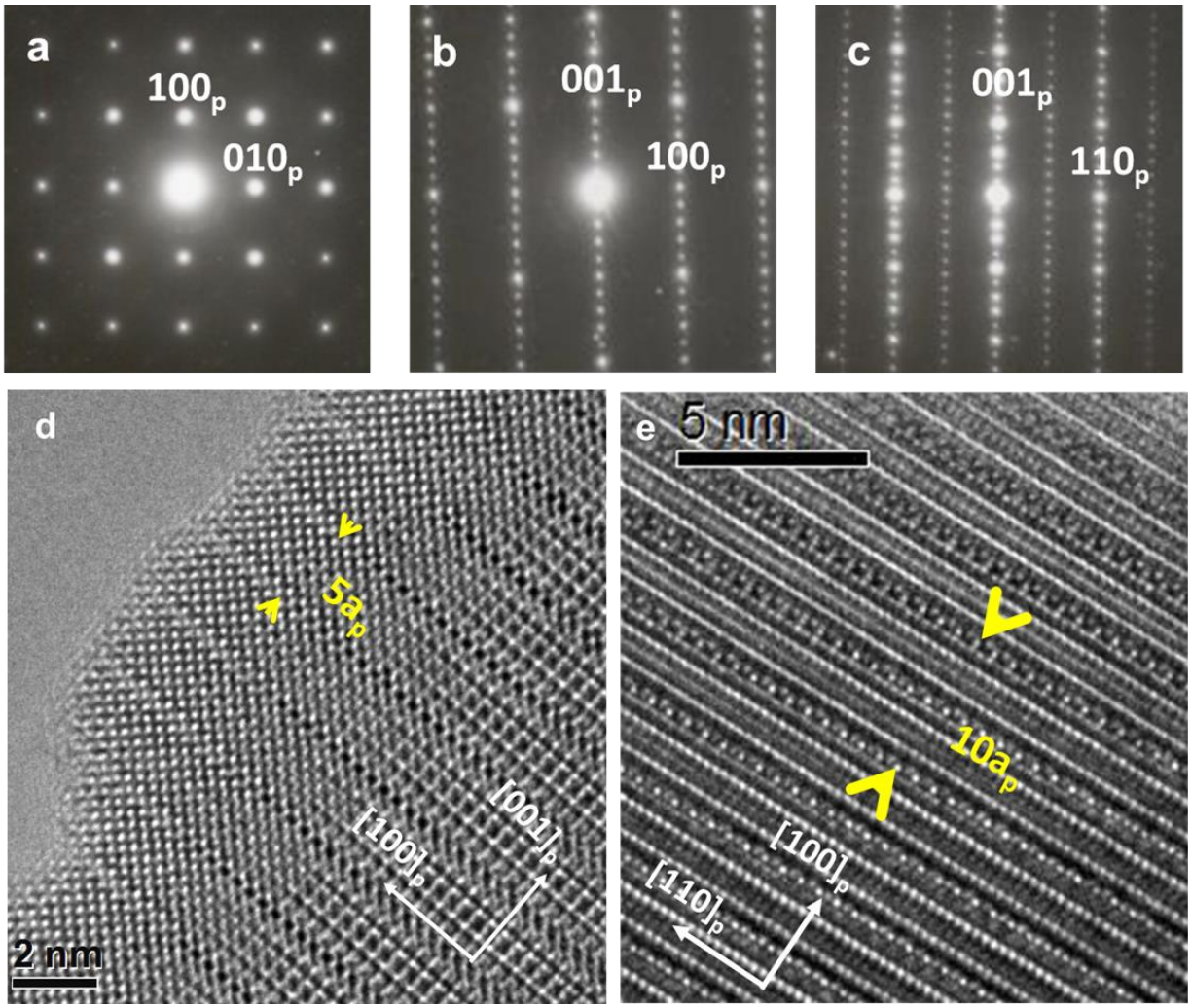

Figura 2. Diagramas SAED experimentales de un cristal de composición $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$ a lo largo de los ejes de zona (a) $[001]_p$, (b) $[010]_p$ y (c) $[1\text{-}10]_p$. Los diagramas se han indexado en base de la estructura de perovskita cúbica. Imágenes HRTEM de un cristal a lo largo de los ejes de zona (d) $[010]_p$ y (e) $[1\text{-}10]_p$.

Las condiciones de reflexión deducidas de la red recíproca son hkl: h+k+l = 2n, h0l: h+l = 2n, 0kl: k,l = 2n, h00: h = 2n, 0k0: k = 2n y 00l: l = 2n. La combinación de las condiciones de reflexión corresponde con el símbolo de extinción I - - a y deja como únicos grupos espaciales posibles *Ibm2* y *Ibmm*. Se selecciona el grupo espacial más simétrico *Ibmm* que permite realizar un buen ajuste LeBail del diagrama de PXRD como se recoge en la **Figura 3**.

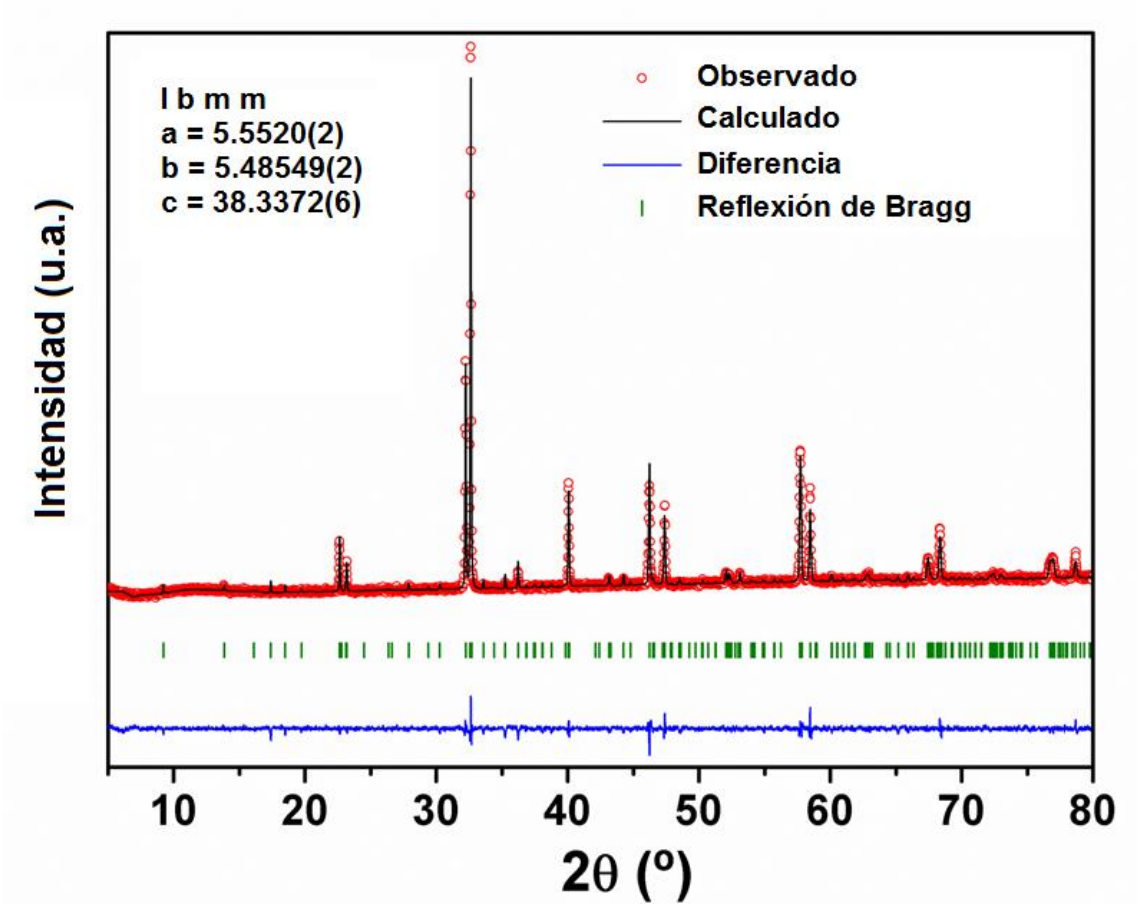

Figura 3. Diagrama de PXRD experimental y calculado a través del ajuste Le Bail del compuesto $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$ a 300 K. En rojo se muestra el diagrama experimental, en negro el calculado y en azul la diferencia. En verde se indican las reflexiones de Bragg asociadas a la celda unidad $\sqrt{2}a_p\ x\ \sqrt{2}b_p\ x\ 10c_p$ con los valores de parámetros reticulares y el grupo espacial *Ibmm*.

3.2. HAADF-STEM y ABF-STEM

Las imágenes HAADF-STEM, también denominadas imágenes de contraste Z, en combinación con la espectroscopia EELS, dan información de la localización de los diferentes cationes en la estructura a nivel atómico. Las **Figuras 4a** y **b** muestran las imágenes HAADF-STEM de un cristal de $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$ a lo largo del eje de zona $[010]_p$. Se observan diferencias de contraste correspondientes a un orden laminar de los cationes A a lo largo de la dirección $[001]_p$ con una periodicidad $5a_{p:}$ hay cinco capas diferentes en esta superestructura derivada de la perovskita de acuerdo con el perfil de intensidad de contraste recogido sobre las columnas de átomos A a lo largo de la dirección $[001]_p$ (**Figura 4d**). Estas imágenes, en combinación con la espectroscopia EELS en los bordes de Gd-$M_{5,4}$, Fe-$L_{3,2}$, Co-$L_{3,2}$, Ba-$M_{5,4}$ y Ca-$L_{3,2}$ (**Figura 4c**), demuestran que la secuencia de apilamiento de las capas

de átomos A a lo largo del eje c consiste en dos capas consecutivas conteniendo átomos de Ca y Gd alternadas con una lámina de Ba, una lámina de Gd y una última lámina de Ba. De esta manera, la secuencia de apilamiento se puede describir esquemáticamente como Ca/Gd – Ca/Gd – Ba – Gd – Ba – Ca/Gd. También se observa que los átomos de Co y Fe ocupan las mismas posiciones B en la estructura. Sin embargo, el contraste de las columnas de átomos de Co/Fe situadas entre las dos capas consecutivas de Ca/Gd es diferente del contraste del resto de las columnas de átomos Co/Fe. Esto está probablemente relacionado con diferentes entornos de coordinación de estos cationes.

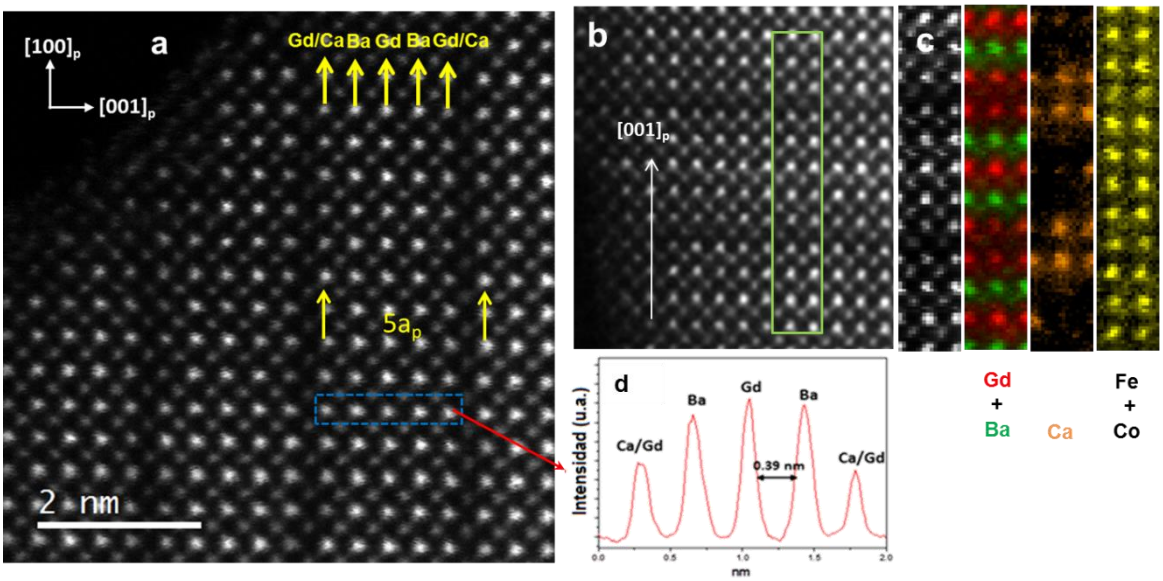

Figura 4. (a) y (b) Imágenes HAADF-STEM experimentales de un cristal de composición $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$ a lo largo del eje de zona $[010]_p$. Las flechas amarillas indican las capas de Ca/Gd-Ba-Gd-Ba-Ca/Gd. (c) Mapas de EELS del área del cristal indicada en verde en (b). Las columnas de Gd se indican en rojo, las de Ba en verde, las de Ca en naranja y las de Fe y Co en amarillo. (d) Perfil de intensidad de contraste a lo largo de la dirección $[001]_p$ realizado sobre las columnas de átomos indicadas para el rectángulo azul en (a).

La imagen de HAADF-STEM del eje de zona $[1\text{-}10]_p$ (**Figura 5a**) también revela la periodicidad $5a_p$ de los planos de Ca/Gd, Ba y Gd con O a lo largo del eje de zona $[001]_p$ junto con el menor contraste de la lámina de cationes de Co/Fe-O entre las dos capas consecutivas de Ca/Gd-O, lo que como se ha mencionado anteriormente, debe estar relacionado probablemente con la menor coordinación de los átomos de Co/Fe en estos planos. Además, se observa claramente que existen dos distancias diferentes (0.22 nm y 0.33 nm) a lo largo de la dirección $[110]_p$ entre columnas de átomos Co/Fe adyacentes de menor coordinación. Cabe destacar, que estas dos distancias intralaminares Co/Fe-Co/Fe se alternan

también a lo largo de la dirección $[001]_p$ doblando la periodicidad de la celda a lo largo del eje de apilamiento, lo que resulta en una periodicidad $10a_p$ a lo largo de la dirección $[001]_p$. El mapa de EELS de la imagen en este eje de zona vuelve a mostrar el orden de los átomos Gd, Ba y Ca junto a los átomos de Fe y Co situados aleatoriamente dentro de la estructura.

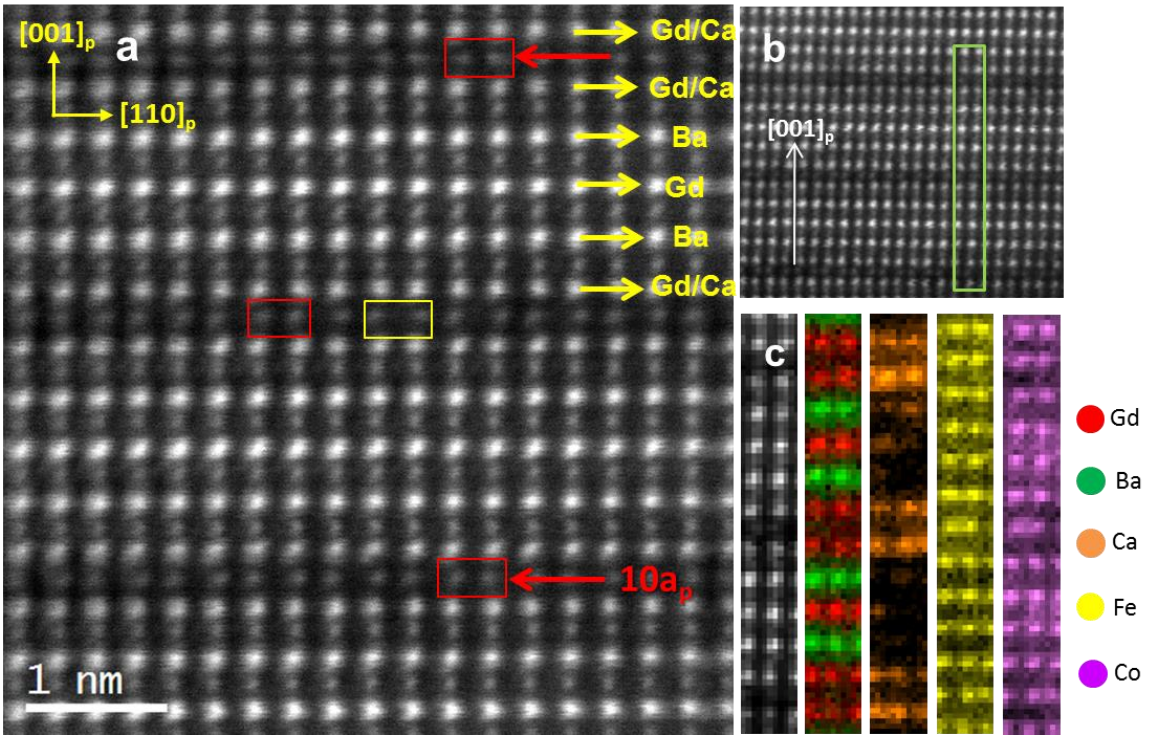

Figura 5. (a) y (b) Imágenes de HAADF-STEM experimentales de un cristal de composición $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$ a lo largo del eje de zona $[1\text{-}10]_p$. Las flechas amarillas indican las diferentes capas de Ca/Gd-Ba-Gd-Ba-Ca/Gd. Se enmarcan en rojo dos columnas de átomos Co/Fe con una separación de 0.22 nm y en amarillo dos columnas con una separación de 0.33 nm. (c) Mapas de EELS del área del cristal indicada en verde en (b). Las columnas de átomos de Gd se indican en rojo, las de Ba en verde, las de Ca en naranja, las de Fe en amarillo y las de Co en púrpura.

Este complejo orden catiónico en las posiciones *A* de la estructura parece estar acoplado con la presencia de distintos tipos de poliedros de coordinación en torno a los átomos B (Co y Fe), según se intuye en las imágenes de HAADF a través de diferentes distancias B-B y de menor contraste de la lámina Fe-O, entre las dos capas de Gd/Ca consecutivas, que presenta esta alternancia de distancias. Para un análisis más detallado de la subred aniónica hemos recurrido a imágenes de ABF-STEM. La imagen de ABF-STEM a lo largo del eje de zona $[1\text{-}10]_p$ (**Figura 6**) revela interesantes características de la subred aniónica. Se deduce que hay tres entornos de coordinación distintos para los cationes Co/Fe: baja coordinación, probablemente cuatro oxígenos formando un entorno tetraédrico, debido a que no se observa

contraste asociado a posibles columnas de átomos de O adyacentes a columnas de átomos de Co/Fe a lo largo de la dirección $[110]_p$ en las capas entre capas de Gd/Ca-O consecutivas, cationes Co/Fe con un entorno de coordinación octaédrico entre las capas de columnas de átomos de Ca/Gd-O y Ba-O, y un entorno de coordinación octaédrico diferente, muy distorsionado, para los cationes Co/Fe entre las capas de columnas de átomos de Ba-O y de Gd-O. La distorsión está relacionada con el desplazamiento de los oxígenos a lo largo de la dirección $[001]_p$ hacia las capas de Gd-O (se señala en forma de zig-zag paralelo a la dirección $[110]_p$ en la **Figura 6**). Los átomos de oxígeno en estas cadenas en zig-zag se desplazan hacia las capas de Gd-O, probablemente, para compensar la deficiencia de carga negativa que podría existir por la presencia de vacantes en estos planos[5,23].

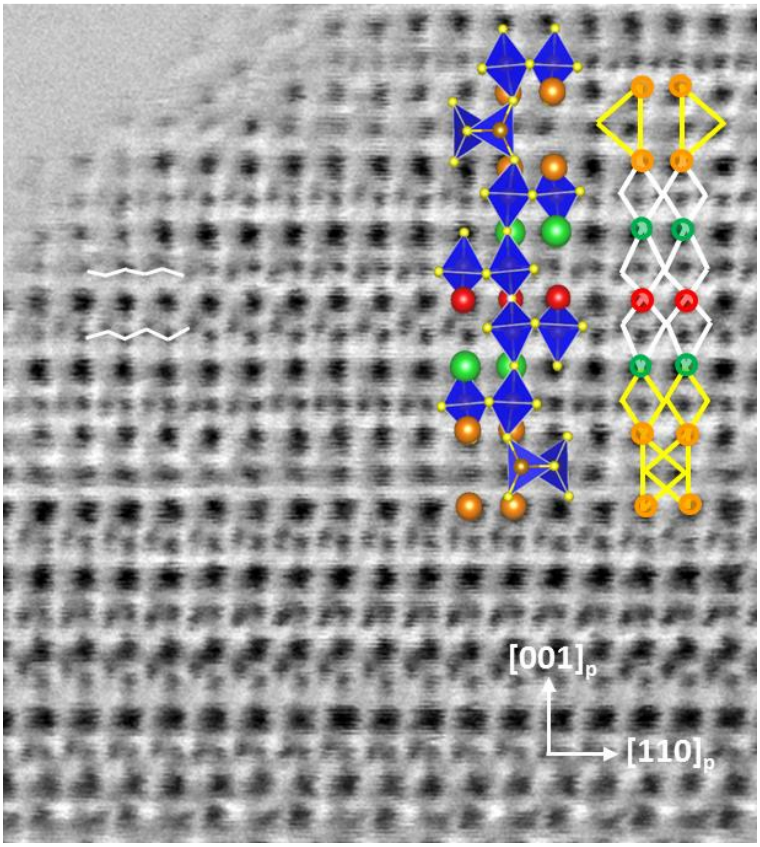

Figura 6. Imagen de ABF-STEM experimental de un cristal de $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$ a lo largo del eje de zona $[1\text{-}10]_p$. Las columnas de átomos de oxígeno se indican en amarillo. Las columnas de átomos de Gd se indican en rojo, las de Ba en verde y las columnas conteniendo Gd y Ca se indican en naranja. Se muestra un esquema de la estructura cristalina proyectada a lo largo de la dirección $[1\text{-}10]_p$ determinada a través de la combinación de los resultados de HAADF-STEM y ABF-STEM. Las líneas zig-zag paralelas a la dirección $[110]_p$ muestran el desplazamiento de los oxígenos hacia las capas de Gd-O.

Si observamos en detalle el mapa de EELS, y el diagrama de perfil de intensidades del borde Ca-$L_{3,2}$ (**Figura 7**) se muestra que existe una concentración ligeramente mayor de Ca en una de las capas Gd/Ca que en la capa consecutiva, la cual contiene, por tanto, una concentración ligeramente mayor de Gd. También se observa un cierto desplazamiento de los oxígenos hacia las capas conteniendo una mayor cantidad de Gd que de Ca (**Figura 6**), lo que podría estar asociado a la presencia de vacantes aniónicas dentro de estos planos, aunque en menor medida que en los planos que sólo contienen Gd.

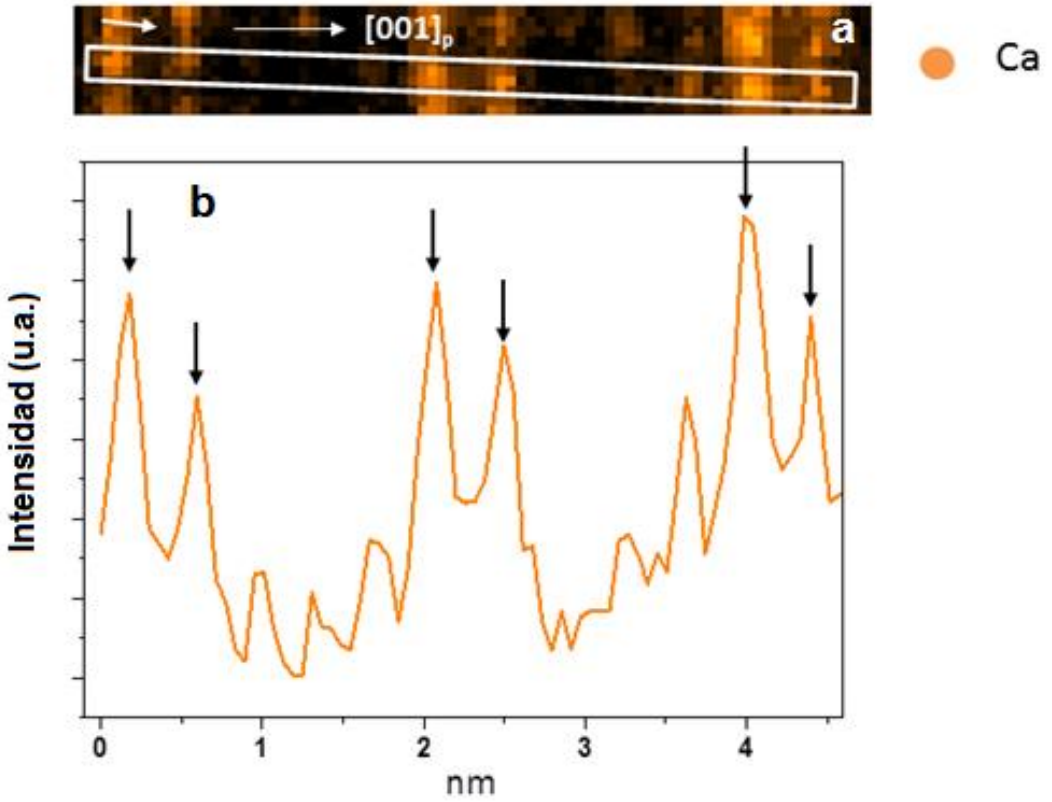

Figura 7. (a) Mapa de EELS del borde Ca-$L_{3,2}$ en un cristal de composición $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$ orientado a lo largo del eje de zona $[-110]_p$. (b) Perfil de intensidades a lo largo de la dirección de $[001]_p$ para las columnas de átomos de Ca.

La **Figura 8** muestra la imagen de ABF-STEM de un cristal de $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$ a lo largo del eje de zona $[010]_p$. Se observan cuatro columnas de átomos de oxígeno alrededor de los átomos de Ba y, de acuerdo con las distancias Ba-O, las columnas de oxígenos situadas a lo largo de la dirección $[100]_p$ están desplazadas hacia las columnas de Gd y de Ca/Gd de forma similar a la observada en la imagen de ABF-STEM a lo largo del eje de zona $[-110]_p$. Sin embargo, sólo se observan nítidamente dos columnas de átomos de oxígeno a lo largo de la dirección $[001]_p$ alrededor de los átomos de Gd, indicando que la mayoría de

las posiciones de oxígeno a lo largo de la dirección $[100]_p$ no están ocupadas y, por tanto, la mayoría de las vacantes de oxígeno se localizan en los planos que contienen exclusivamente Gd. Se observan también cuatro columnas de oxígeno alrededor de las columnas de Ca/Gd, pero de nuevo parece que se establecen dos disposiciones aniónicas diferentes puesto que los oxígenos compartidos por dos columnas de Gd/Ca consecutivas muestran un contraste menor y difuso, lo que indica que estas posiciones también son deficientes en oxígeno (corresponden a las columnas de oxígenos que forman poliedros de coordinación tetraédricos alrededor de los atómos de Fe y Co). Por tanto, del análisis ABF-STEM a lo largo de los ejes de zona $[010]_p$ y $[1\text{-}10]_p$ se deducen tres tipos de poliedros de coordinación en torno a Fe y Co: tetraedros (T), octaedros (O) y octaedros distorsionados debido a la presencia de vacantes aniónicas (O_v donde v denota la presencia de vacantes). Estos poliedros se encuentran apilados laminarmente a lo largo de la dirección $[001]_p$ en la secuencia T_D-O-O_v-O_v-O-T_I-O-O_v-O_v-O-T_D (donde v denota la presencia de vacantes y D e I denotan las dos diferentes orientaciones de los tetraedros a lo largo de la dirección $[110]_p$).

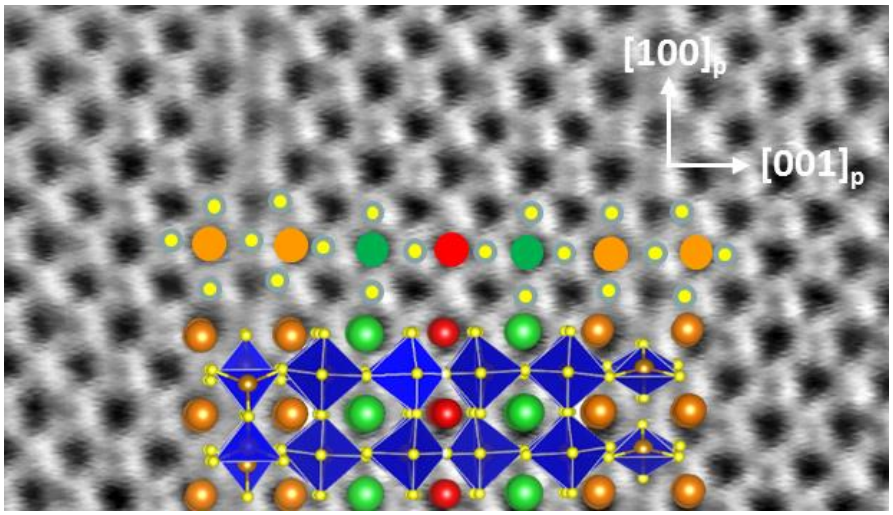

Figura 8. Imagen ABF-STEM experimental de un cristal de $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$ a lo largo del eje de zona $[010]_p$. Las columnas de átomos de oxígeno se indican en amarillo. Las columnas de átomos de Gd se indican en rojo, las de Ba en verde y las columnas conteniendo Gd y Ca se indican en naranja. Se muestra un esquema de la estructura cristalina proyectada a lo largo de la dirección $[010]_p$ determinada a través de la combinación de los resultados de HAADF-STEM y ABF-STEM.

3.3. EWR

La localización de las vacantes aniónicas se ha determinado mediante la técnica de reconstrucción de imágenes de la onda saliente (EWR - Exit Wave Reconstruction).

Seleccionando la proyección apropiada de la estructura se puede observar directamente si las posiciones de las vacantes de oxígeno son las sugeridas por el análisis de ABF-STEM. Se ha escogido la proyección a lo largo del eje de zona $[010]_p$ porque esta proyección es la única que permite aislar columnas que contienen sólo átomos en *A*, átomos en *B* y columnas conteniendo sólo átomos de oxígeno pudiendo, así, localizar las columnas deficientes en oxígeno.

Se tomaron una serie de imágenes reduciendo el foco a lo largo del eje de zona $[010]_p$ gracias a una cámara CCD de barrido lento. La reconstrucción y la corrección numérica de las aberraciones de las lentes se realizaron usando el método iterativo de la reconstrucción de la función de onda (IWFR – Iterative Wave Function Reconstruction). La **Figura 9a** muestra la imagen reconstruida con la fase donde aparecen las posiciones de los diferentes tipos de columnas de átomos en forma de puntos blancos, siendo especialmente débil la intensidad de los átomos de oxígeno, al ser más ligeros. Nótese que se utilizó un algoritmo para promediar la fase de la imagen reconstruida, lo cual permitió mejorar la relación señal-ruido.

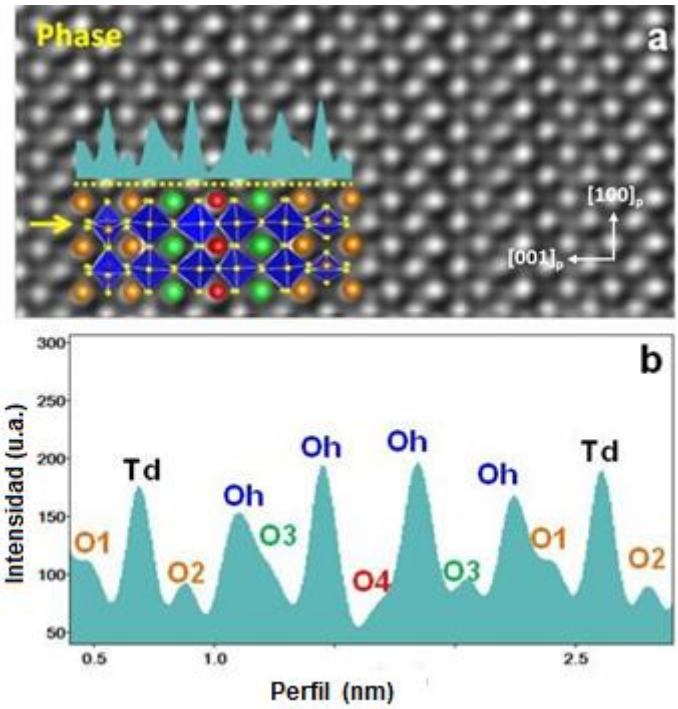

Figura 9. (a) Imagen EWR a lo largo del eje de zona $[010]_p$. Representación de la estructura cristalina a lo largo del eje de zona $[010]_p$ determinada a través de la combinación de los resultados de HAADF-STEM, ABF-STEM superpuesta en la imagen. (b) Perfil de intensidades a lo largo de la dirección $[001]_p$ sobre la fila de columnas de átomos indicadas por una flecha amarilla en (a). El perfil de intensidades se ha proyectado también en la imagen (a).

Teniendo en cuenta que la fase de la onda saliente es proporcional al potencial electrostático proyectado de la estructura, un análisis detallado de la intensidad de los diferentes puntos de la imagen permite identificar las columnas de diferentes átomos (los puntos más intensos son las columnas de átomos más pesados) y por comparación de intensidad de las columnas de átomos iguales (de oxígenos en este caso), se identifican las posiciones deficientes en oxígeno, es decir, aquellas que contienen vacantes aniónicas. En la imagen se ha superpuesto una figura de la estructura haciendo coincidir la posición de las diferentes columnas de átomos con los puntos de la imagen en función de su intensidad (las esferas verdes denotan las columnas de Ba, las rojas las de Gd, las naranjas las de Ca/Gd, los átomos de Co y Fe se sitúan en el centro de los poliedros azules y en amarillo se indican las columnas de O).

La **Figura 9b** muestra el perfil de intensidades a lo largo de la dirección $[001]_p$ asociada con las columnas de átomos de Fe/Co/O y O (esta fila de columnas se encuentra indicada con una flecha amarilla en la **Figura 9a**) El perfil, incluido también en la imagen experimental de la **Figura 9a**, muestra columnas de átomos con diferente intensidad. La intensidad de los picos pertenecientes a las columnas de oxígeno localizadas en las capas $(001)_p$ de Gd-O (O4 en las capas de $(GdO)_x$) es la menor. Esto indica que las vacantes aniónicas se sitúan preferentemente dentro de las capas de $(GdO)_x$, como se detecta también en las imágenes de ABF-STEM. Además, la intensidad de los picos pertenecientes a las columnas de oxígeno indicadas como O2, las cuales se localizan en las capas $(001)_p$ cerca de las columnas de átomos Ca/Gd-O es menor que la intensidad de los picos asociados con los átomos de oxígeno (O3) situados en las capas $(001)_p$ de Ba-O. Este resultado confirma que las capas de $(Ca/GdO)_x$ con mayor contenido en Gd contienen una cierta cantidad de vacantes aniónicas. Con la información de ambas subrredes, aniónica y catiónica, obtenida a partir de los resultados de HAADF-STEM, ABF-STEM y EWR y teniendo en cuenta el grupo espacial determinado por difracción de electrones, hemos construido un modelo de la estructura cristalina del óxido $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$. En la **Tabla 1** se recogen las coordenadas atómicas de los cationes y de los átomos de oxígeno dentro de la celda unidad y en la **Figura 10** se representa la estructura cristalina a lo largo de dos proyecciones diferentes.

Este modelo estructural se ha verificado a través de los cálculos de las imágenes de HRTEM a lo largo de los ejes de zona $[010]_p$ y $[-110]_p$ y de la imagen reconstruida con las fases de la

función de la onda saliente a lo largo del eje de zona $[010]_p$ (**Figura 11**) encontrando un buen acuerdo entre las imágenes experimentales y calculadas.

Tabla 1. Parámetros cristalográficos obtenidos del Refinamiento Rietveld de los datos de PXRD del compuesto $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$ a 300 K (Grupo espacial *Ibmm*, a = 0.55520(2) nm b = 0.554849(2) nm y c = 0.383372(6) nm).

Átomo	S. Wyckoff	x	y	z	Ocupación
Gd	4a	0	0	0	1
Ba	8h	0.99	0	0.56	1
Gd/Ca	8h	0.98	0	0.69	1
Fe1	8h	0.51	0	0.05	1
Fe2	8h	0.50	0	0.15	1
Fe3	4e	0.57	0	0.25	1
O1	8g	0.25	0.25	0.04	1
O2	8g	0.25	0.25	0.96	1
O3	8g	0.25	0.25	0.15	1
O4	8g	0.25	0.25	0.66	1
O5	4d	0.75	0.25	0.25	1
O6	8h	0.52	0	0.10	1
O7	8h	0.43	0	0.20	1
O8	8h	0.5	0	0	0.25

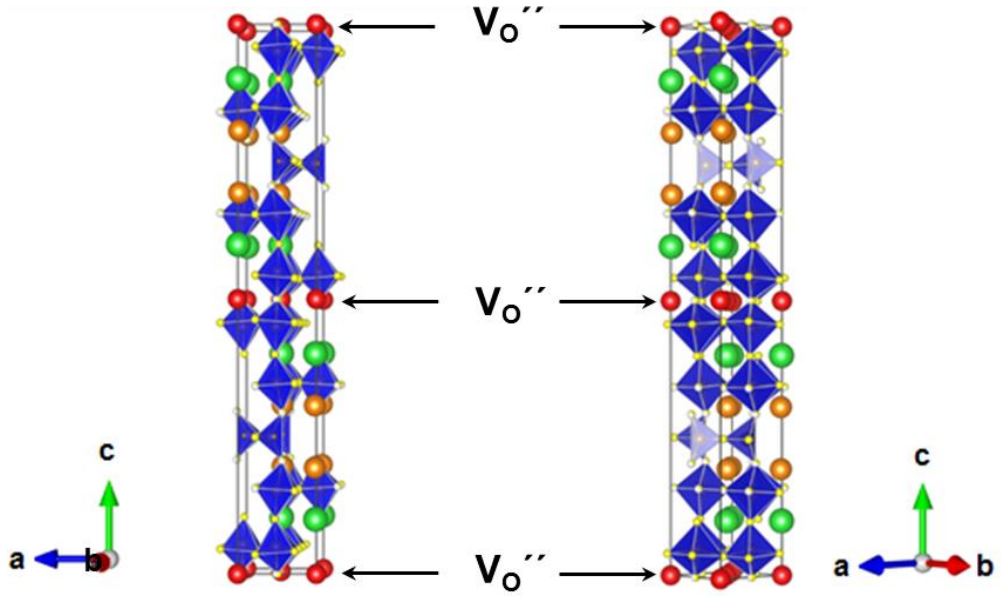

Figura 10. Modelo de la estructura cristalina de $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$. Representación de la estructura a lo largo de los ejes de zona $[010]_p$ (izquierda) y $[-110]_p$ (derecha) construida a partir de las coordenadas mostradas en la **Tabla 1**. Los átomos de oxígeno se representan en amarillo, los átomos de Gd en rojo, los de Ba en verde y las posiciones ocupadas por átomos de Gd y Ca se indican en naranja. Los poliedros de coordinación alrededor de Fe y Co se representan en azul. Se indican en la figura la posición de las vacantes aniónicas (V_O'').

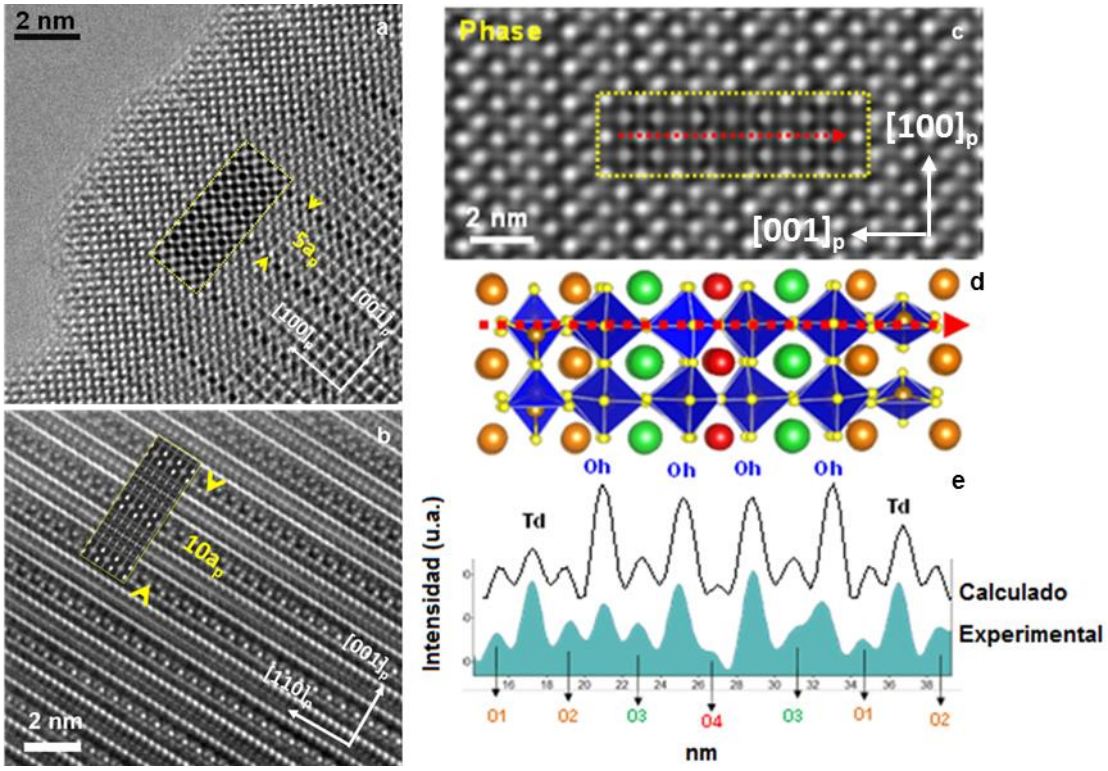

Figura 11. Imágenes HRTEM experimentales de un cristal a lo largo de los ejes de zona (a) $[010]_p$ y (b) $[1\text{-}10]_p$. Se incluyen las imágenes simuladas usando el modelo estructural construido con las coordenadas mostradas en la **Tabla 1.** (c) Imagen EWR experimental y simulada a lo largo del eje de zona $[010]_p$ (d) Modelo estructural proyectado a lo largo del eje de zona $[010]_p$. Las flechas rojas punteadas en (c) y en (d) indican una fila de columnas de átomos de $(Fe/Co)O_2$ a lo largo de la dirección $[001]_p$ en la que se ha realizado el perfil de intensidades recogido en el gráfico (e). Para la simulación, las vacantes de oxígeno correspondientes a un valor de $\delta = 0.4$ se localizan en la posición cristalográfica 8h de O8 y reproducen la menor intensidad de la columna nombrada como O4.

4. PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS

Las propiedades electroquímicas del óxido $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$, para su uso potencial como cátodo en pilas tipo SOFC, se han estudiado a partir de espectroscopia de impedancia compleja para su potencial uso como cátodo en pilas tipo SOFC. La **Figura 12a** muestra los valores de resistencia de área específica (ASR) a diferentes temperaturas de una celda simétrica $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$: CGO (70/30 % peso) / CGO/ $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$: CGO (70/30 % peso) basada en un electrodo compuesto con el material en estudio y el electrolito CGO. Los valores de ASR están asociados a todos los procesos que tienen lugar en los electrodos (principalmente procesos de reducción de oxígeno, de difusión de aniones óxido, de transporte de electrones y de transferencia de carga electrodo/electrolito). Los valores de ASR se han determinado de los correspondientes

diagramas de impedancia compleja teniendo en cuenta la intersección con el eje x de los valores de alta y baja frecuencia. Se obtienen valores similares para los ciclos de calentamiento y enfriamiento. La **Figura 12b** muestra el diagrama de impedancia compleja de la celda recogido en aire a 650 ºC. Se determina un valor de ASR de 0.16 Ω cm², el cual es menor que algunos reportados a la misma temperatura en celdas usando como electrodo $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ y CGO como electrolito[9,24]. Por tanto, el $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$presenta unas propiedades electroquímicas comparables al $GdBaCo_2O_{5+\delta}$, situándolo como un material realmente prometedor para su uso como cátodo en pilas tipo SOFC.

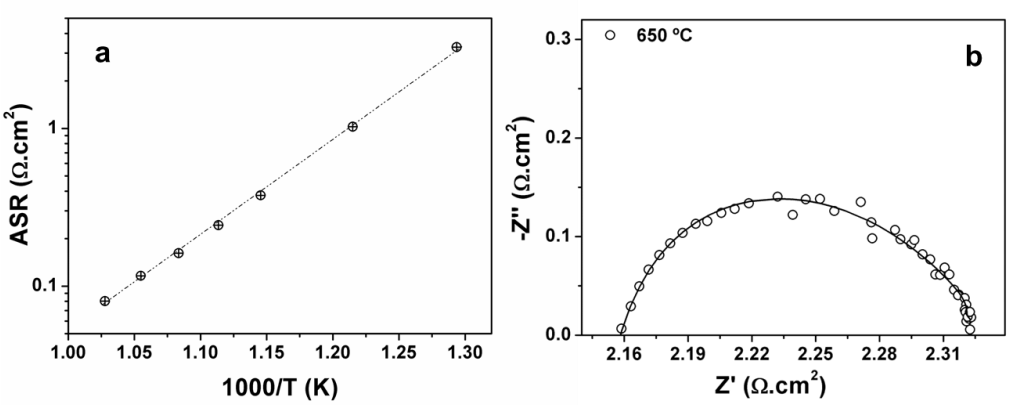

Figura 12. (a) Representación de Arrhenius de los valores de resistencia de área específica (ASR) obtenidos a partir de los diagramas de impedancia compleja a diferentes temperaturas de la celda simétrica $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$:CGO/CGO/$Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$:CGO. (b) Diagrama de impedancia compleja de la celda simétrica $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$:CGO/CGO/ $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$:CGO a 650ºC en aire.

Como comentábamos en la introducción, el compuesto $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ presenta una gran variación en el contenido en oxígeno con la temperatura, lo cual, a su vez, induce variaciones del volumen en este material, contribuyendo a que presente altos valores de coeficiente de expansión térmica (TEC: Thermal Expansion Coefficient) y limitando su uso como electrodo en SOFCs. En la **Figura 13a** se muestran las curvas termogravimétricas del $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$ en aire, donde también se representa el contenido en oxígeno en función de la temperatura. Este compuesto no muestra variaciones significativas en el contenido en oxígeno con la temperatura en los ciclos de calentamiento y enfriamiento y por tanto, se espera que este material presente un bajo TEC en el presente material. A través de medidas de la variación de la celda unidad con la temperatura (**Figura 13b**), el TEC para el compuesto $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$ resulta en un valor de 18 x 10^{-6} K^{-1}. Este valor es considerablemente inferior al de $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ (~20 x 10^{-6} K^{-1}) y próximo al encontrado en el

$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$. Por tanto, el compuesto $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$ se sitúa como un excelente candidato como cátodo en pilas tipo SOFC, no sólo desde el punto de vista de sus propiedades electroquímicas sino, además, por su alta estabilidad frente a la temperatura y adecuada compatibilidad con el electrolito CGO.

ovski

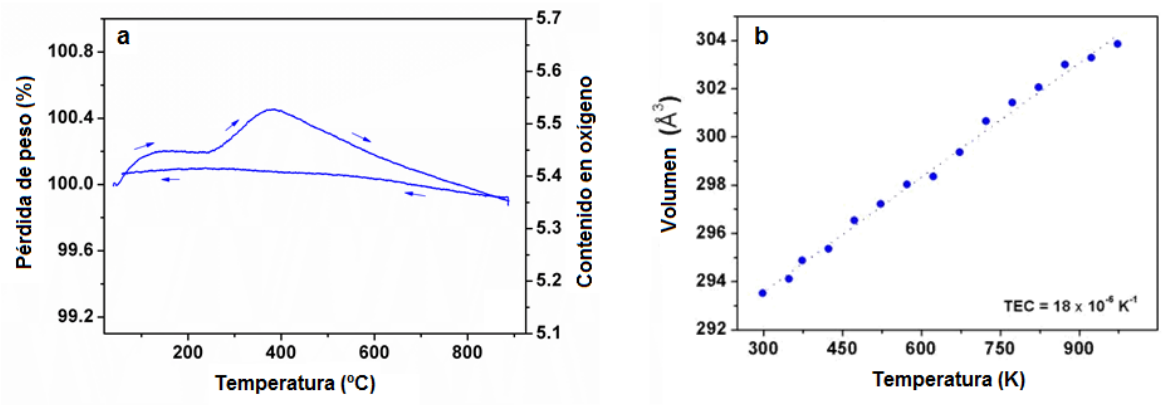

Figura 13. Estabilidad térmica del compuesto $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$: (a) Curva termogravimétrica entre 25 y 900ºC al aire. Se representa la variación del peso en % así como la variación del contenido en oxígeno con la temperatura. Los ciclos de calentamiento y enfriamiento se indican a través de flechas azules. (b) Representación gráfica del volumen de la celda unidad en función de la temperatura en el intervalo entre 298 y 973 K. El volumen de celda a cada temperatura se ha determinado a partir del ajuste Le-Bail de los diagramas de difracción de Rayos X. El coeficiente de expansión lineal (αL) se ha calculado a partir del coeficiente de expansión volumétrica, αV = 3 αL.

5. CONCLUSIONES

Hemos demostrado que la sustitución de Gd y Ba por Ca para dar compuestos de fórmula general $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ ($0 < x < 0.8$) es una estrategia eficaz para extender el intervalo de sustitución de Co por Fe. Además, por medio de técnicas avanzadas de microscopía electrónica de transmisión, hemos resuelto la estructura cristalina del $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$($x = 0.6$) a nivel atómico, comprobando que la inserción de Ca tiene una marcada influencia sobre el orden laminar en la estructura cristalina. El óxido $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$ presenta una superestructura de periodicidad $10a_p$ de la estructura perovskita como resultado del acoplamiento entre el orden catiónico laminar en las posiciones *A* de Gd, Ba y Ca en una secuencia Ca/Gd – Ca/Gd – Ba – Gd – Ba – Ca/Gd y tres entornos de coordinación diferentes en torno a los cationes de Fe y Co en la secuencia T_D-O-O_v-O_v-O-T_I-O-O_v-O_v-O-T_D. El orden laminar induce la localización preferencial de las

vacantes aniónicas en los planos $(GdO)_x$ y $(Gd/CaO)_x$, lo cual, resulta en una elevada difusión de oxígeno en estos planos, confiriendo a este material excelentes propiedades electroquímicas, probablemente asociadas a su alta conductividad iónica. Además, su bajo coeficiente de expansión térmica junto con su estabilidad frente a la temperatura situan a este material en una posición ventajosa frente a otros compuestos para su utilización como cátodo en pilas tipo SOFC.

6. CONCLUSIONS

This chapter aims to study the structural ordering effects over crystal structure and electrochemical properties in the system $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ with perovskite-related structure (See Appendix). In this sense, we have demonstrated that the substitution of Gd and Ba by Ca to obtain compounds with general formula $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ ($0 < x < 0.8$) is an effective approach to extend the substitution range of Co by Fe. Moreover, by advanced techniques of transmission electron microscopy, we have solved the crystal structure of $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.4}$ ($x = 0.6$) with atomic resolution, probing that the Ca insertion highly influences the layered-type ordering of the crystal structure.

$Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$ exhibits a complex structure with a $10a_p$ periodicity of the perovskite structure as a result of the interplay between the layered cationic ordering of Gd, Ba and Ca in the sequence Ca/Gd – Ca/Gd – Ba – Gd – Ba – Ca/Gd and three different coordination polyhedral around Fe and Co in the sequence T_R-O-O_v-O_v-O-T_L-O-O_v-O_v-O-T_R (T : tetrahedron, O: Octahedron, O_v: octahedron with oxygen vacancies and L and R denotes the left and right orientation of the tetrahedra). The layered ordering induces the preferential location of the oxygen vacancies in particular regions of the structure, in the $(GdO)_x$ y $(Gd/CaO)_x$ planes, which results in a high oxygen-ion diffusion within these planes, providing to this material excellent electrochemical properties. Besides, its low thermal expansion coefficient as well as its thermal stability places this material in a leading position in comparison with other known compounds for potential use as an IT-SOFC cathode.

7. REFERENCIAS

1. Taskin, A. A., Lavrov, A. N. & Ando, Y. Achieving fast oxygen diffusion in perovskites by cation ordering. *Appl. Phys. Lett.* **86,** 091910 (2e005).

2. Taskin, A. A., Lavrov, A. N. & Ando, Y. Fast oxygen diffusion in A-site ordered perovskites. *Prog. Solid State Chem.* **35,** 481–490 (2007).

3. Parfitt, D., Chroneos, A., Tarancón, A. & Kilner, J. A. Oxygen ion diffusion in cation ordered/disordered $GdBaCo_2O_{5+\delta}$. *J. Mater. Chem.* **21,** 2183–2186 (2011).

4. Burriel, M. *et al.* Anisotropic Oxygen Ion Diffusion in Layered $PrBaCo_2O_{5+\delta}$. *Chem. Mater.* **24,** 613–621 (2012).

5. Muñoz-Gil, D., Ávila-Brande, D., Urones-Garrote, E. & García-Martín, S. Ordering effects in the crystal structure and electrochemical properties of the $Gd_{0.5}Ba_{0.5}Mn_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$ perovskite. *Dalt. Trans.* **44,** 10867–10874 (2015).

6. Tarancón, A., Skinner, S. J., Chater, R. J., Hernández-Ramírez, F. & Kilner, J. A. Layered perovskites as promising cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *J. Mater. Chem.* **17,** 3175 (2007).

7. Zhu, C., Liu, X., Yi, C., Yan, D. & Su, W. Electrochemical performance of $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ layered perovskite as an intermediate-temperature solid oxide fuel cell cathode. *J. Power Sources* **185,** 193–196 (2008).

8. Zhou, Q., He, T., Sources, Y. J.-J. of P. & 2008, undefined. $SmBaCo_2O_{5+x}$ double-perovskite structure cathode material for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells. *Elsevier*

9. Muñoz-Gil, D., Pérez-Coll, D., Peña-Martínez, J. & Garcia-Martín, S. New insights into the $GdBaCo_2O_{5+\delta}$ material: Crystal structure, electrical and electrochemical properties. *J. Power Sources* **263,** 90–97 (2014).

10. Ding, H. & Xue, X. Layered perovskite $GdBaCoFeO_{5+x}$ as cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **35,** 4316–4319 (2010).

11. Medvedev, D. A., Zhuravleva, T. A., Murashkina, A. A., Sergeeva, V. S. & Antonov, B. D. Electrophysical properties of materials based on $BaGdCo_2O_{5+\delta}$. *Russ. J. Phys. Chem. A* **84,** 1623–1627 (2010).

12. Muñoz-Gil, D., Pérez-Coll, D., Urones-Garrote, E., Amador, U. & García-Martín, S.

Influence of the synthesis conditions on the crystal structure and properties of $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ oxides as air-electrodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *J. Mater. Chem. A* **5,** 12550–12556 (2017).

13. Kim, Y. N., Kim, J.-H. & Manthiram, A. Effect of Fe substitution on the structure and properties of $LnBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ (Ln = Nd and Gd) cathodes. *J. Power Sources* **195,** 6411–6419 (2010).

14. Zhao, L., Shen, J., He, B., Chen, F. & Xia, C. Synthesis, characterization and evaluation of $PrBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy* **36,** 3658–3665 (2011).

15. Kulka, A., Hu, Y., Dezanneau, G. & Molenda, J. Investigation of $GdBaCo_{2-x}FeO_{5.5-\delta}$ as cathode material for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Funct. Mater. Lett.* **04,** 157–160 (2011).

16. Cherepanov, V. A., Aksenova, T. V., Gavrilova, L. Y. & Mikhaleva, K. N. Structure, nonstoichiometry and thermal expansion of the $NdBa(Co,Fe_{)2}O_{5+\delta}$ layered perovskite. *Solid State Ionics* **188,** 53–57 (2011).

17. Zou, J., Park, J., Kwak, B., Yoon, H. & Chung, J. Effect of Fe doping on $PrBaCo_2O_{5+\delta}$ as cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* **206,** 112–119 (2012).

18. Tsvetkova, N. S., Zuev, A. Y. & Tsvetkov, D. S. Investigation of $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{6-\delta}$ (x = 0, 0.2) – Ce0.8Sm0.2O2 composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *J. Power Sources* **243,** 403–408 (2013).

19. Jin, F., Xu, H., Long, W., Shen, Y. & He, T. Characterization and evaluation of double perovskites $LnBaCoFeO_{5+\delta}$ (Ln = Pr and Nd) as intermediate-temperature solid oxide fuel cell cathodes. *J. Power Sources* **243,** 10–18 (2013).

20. Pelosato, R., Cordaro, G., Stucchi, D., Cristiani, C. & Dotelli, G. Cobalt based layered perovskites as cathode material for intermediate temperature Solid Oxide Fuel Cells: A brief review. *J. Power Sources* **298,** 46–67 (2015).

21. Yoo, S. *et al.* Development of Double-Perovskite Compounds as Cathode Materials for

Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Angew. Chemie Int. Ed.* **53,** 13064–13067 (2014).

22. Martínez de Irujo-Labalde, X., Muñoz-Gil, D., Urones-Garrote, E., Ávila-Brande, D. & García-Martín, S. Complex modulation of the crystal structure of a layered perovskite. A promising solid-oxide-fuel-cell cathode. *J. Mater. Chem. A* **4,** 10241–10247 (2016).

23. Ávila-Brande, D. *et al.* Structural Determination and Imaging of Charge Ordering and Oxygen Vacancies of the Multifunctional Oxides $REBaMn_2O_{6-\chi}$ (RE = Gd, Tb). *Adv. Funct. Mater.* **24,** 2510–2517 (2014).

24. Chang, A., Skinner, S. J. & Kilner, J. A. Electrical properties of $GdBaCo_2O_{5+x}$ for ITSOFC applications. *Solid State Ionics* **177,** 2009–2011 (2006).

VI. Resultados y discusión

Efecto del orden estructural sobre las propiedades magnéticas y eléctricas de los sistemas: $TR_{0.8-x}Ba_{0.8}Ca_{0.4+x}Fe_2O_{5+\delta}$ (TR = Gd y Tb)

1. INTRODUCCIÓN

Óxidos con estructura derivada del tipo perovskita conteniendo Fe^{3+} y orden estructural tipo laminar en ambas subrredes, catiónica y aniónica, presentan interesantes propiedades magnéticas y eléctricas.

En particular, la fortaleza de las interacciones de superintercambio[1,2] Fe^{3+}-$O^{2-}$$Fe^{3+}$ favorece el orden antiferromagnético por encima de la temperatura ambiente en este tipo óxidos[3] así como un comportamiento altamente resistivo desde el punto de vista eléctrico debido a la localización de los electrones[4]. La formación de diferentes superestructuras asociadas al orden catiónico y/o en la subred aniónica modifica notablemente la fortaleza de estas interacciones, lo que se traduce en variaciones en el momento magnético, en la temperatura de orden (T_N) y en sus propiedades eléctricas. Así por ejemplo, estas variaciones se observan si comparamos el compuesto $YBa_2Fe_3O_8$[5] que presenta coordinación piramidal y octaédrica de los cationes Fe^{3+} posee una T_N de ~ 660 K mientras que en el compuesto $LaCa_2Fe_3O_8$[6] con, únicamente, coordinaciones tetraédrica y octaédrica de los cationes Fe^{3+}, se alcanza una T_N de ~ 735 K.

No obstante, no se ha realizado hasta la fecha gran énfasis en las implicaciones que pueda tener la modificación sistemática de la secuencia catiónica y, sobre todo, de los poliedros de coordinación del Fe^{3+}, sobre las interacciones de superintercambio dentro de óxidos de Fe^{3+} con estructura derivada del tipo perovskita laminar. Por ello, en este trabajo nos hemos planteado un detallado estudio acerca de la influencia del orden estructural en las propiedades magnéticas y eléctricas dentro de este tipo de óxidos. En el sistema $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$, tratado en el capítulo anterior, es posible sustituir completamente el Co por Fe para obtener el óxido $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Fe_2O_{5+\delta}$. De este modo, la sustitución de Ca por Gd en el sistema $Gd_{0.8-x}Ba_{0.8}Ca_{0.4+x}Fe_2O_{5+\delta}$, puede dar lugar a nuevas superestructuras derivadas del tipo perovskita resultantes de la combinación del orden de los cationes *A* (Gd, Ba y Ca) con el orden de los diferentes poliedros de coordinación del Fe^{3+}, orden estructural que a su vez condiciona el orden magnético.

Sobre la base de estas consideraciones, hemos preparado diferentes óxidos de los sistemas $TR_{0.8-x}Ba_{0.8}Ca_{0.4+x}Fe_2O_{5+\delta}$ (TR = Gd y Tb), hemos resuelto sus estructuras nucleares y magnéticas, y estudiado sus propiedades magnéticas y eléctricas.

2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN PRELIMINAR

Se han preparado compuestos de fórmula general $TR_{0.8-x}Ba_{0.8}Ca_{0.4+x}Fe_3O_{5+\delta}$ (TR = Gd y Tb) con valores de x = 0, 0.25 y 0.4 mediante el método cerámico convencional. Se han utilizado como reactivos el Gd_2O_3 (Aldrich 99.99%) o Tb_4O_7 (Aldrich 99.99%), el $BaCO_3$ (Aldrich 99.99%), el $CaCO_3$ (Merck 99.7%), y el Fe_2O_3 (Aldrich 99.99%). Cabe mencionar que antes de mezclarlos, es necesario un tratamiento térmico previo de los carbonatos a 623 K para eliminar el agua superficial y otro en el caso de los óxidos de tierras raras a 1173 K con objeto de evitar la formación de $TR(OH)_3$ y carbonatos. Estos reactivos se han mezclado en las correspondientes cantidades estequiométricas y se han calentado a 1173 K en aire para descomponer el $BaCO_3$ y el $CaCO_3$. Tras este tratamiento inicial, el producto de reacción se ha compactado en una pastilla realizándose dos tratamientos térmicos sucesivos a 1473 K durante 24 horas en aire con moliendas intermedias. El enfriamiento se ha realizado a 2.5 K/min hasta temperatura ambiente.

Los diagramas PXRD de los compuestos preparados se muestran en las **Figuras 1 y 2**. Estos diagramas son característicos de óxidos con estructura derivada de la perovskita: se observan reflexiones adicionales a las de la estructura perovskita cúbica que se asocian a la existencia de superestructuras. La región de los diagramas correspondientes a bajos ángulos 2θ en la que aparecen reflexiones de superestructura, es diferente para cada óxido de reflejando, así, diferencias en la superestructura en función de las proporciones relativas entre TR, Ba y Ca, independientemente de que el compuesto contenga Gd o Tb.

Los análisis de XEDS confirman la composición nominal de los óxidos. El estado de oxidación promedio del Fe en los compuestos de Gd se ha determinado a partir de la relación de intensidades L_3/L_2 del borde $L_{3,2}$ de los espectros EELS (**Figura 3**). Los estados de oxidación del Fe son 2.91±0.04, 2.95 ± 0.1 y 2.97 ± 0.07 para los óxidos de composición correspondiente a x = 0, 0.25 y 0.4 respectivamente. Teniendo en cuenta las composiciones determinadas mediante XEDS y los estados de oxidación obtenidos por EELS, los contenidos en oxígeno corresponden a valores de $\delta \sim 0.33$ (el contenido en oxígeno será 5.33), $\delta \sim 0.25$ (5.25) y $\delta \sim 0.2$ (5.20), para los óxidos con composiciones de x = 0, 0.25 y 0.4, respectivamente.

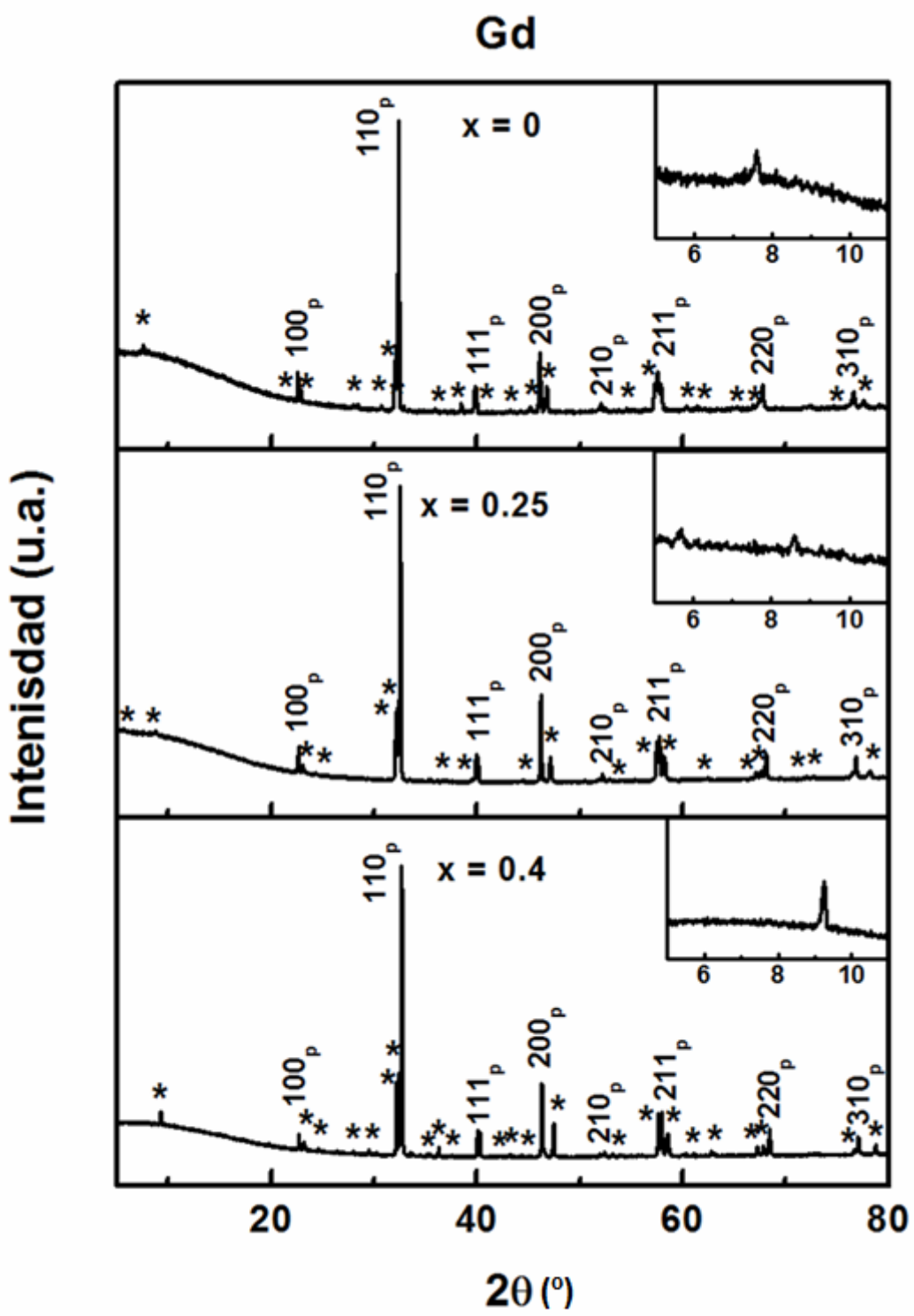

Figura 1. Diagramas de difracción de rayos X de los óxidos del sistema con fórmula general $Gd_{0.8-x}Ba_{0.8}Ca_{0.4+x}Fe_3O_{5+\delta}$ (x = 0, 0.25 y 0.4). Las reflexiones asociadas a la estructura perovskita cúbica se indican con los correspondientes índices de Miller. Las reflexiones señaladas con asteriscos están asociadas a máximos de superestructura.

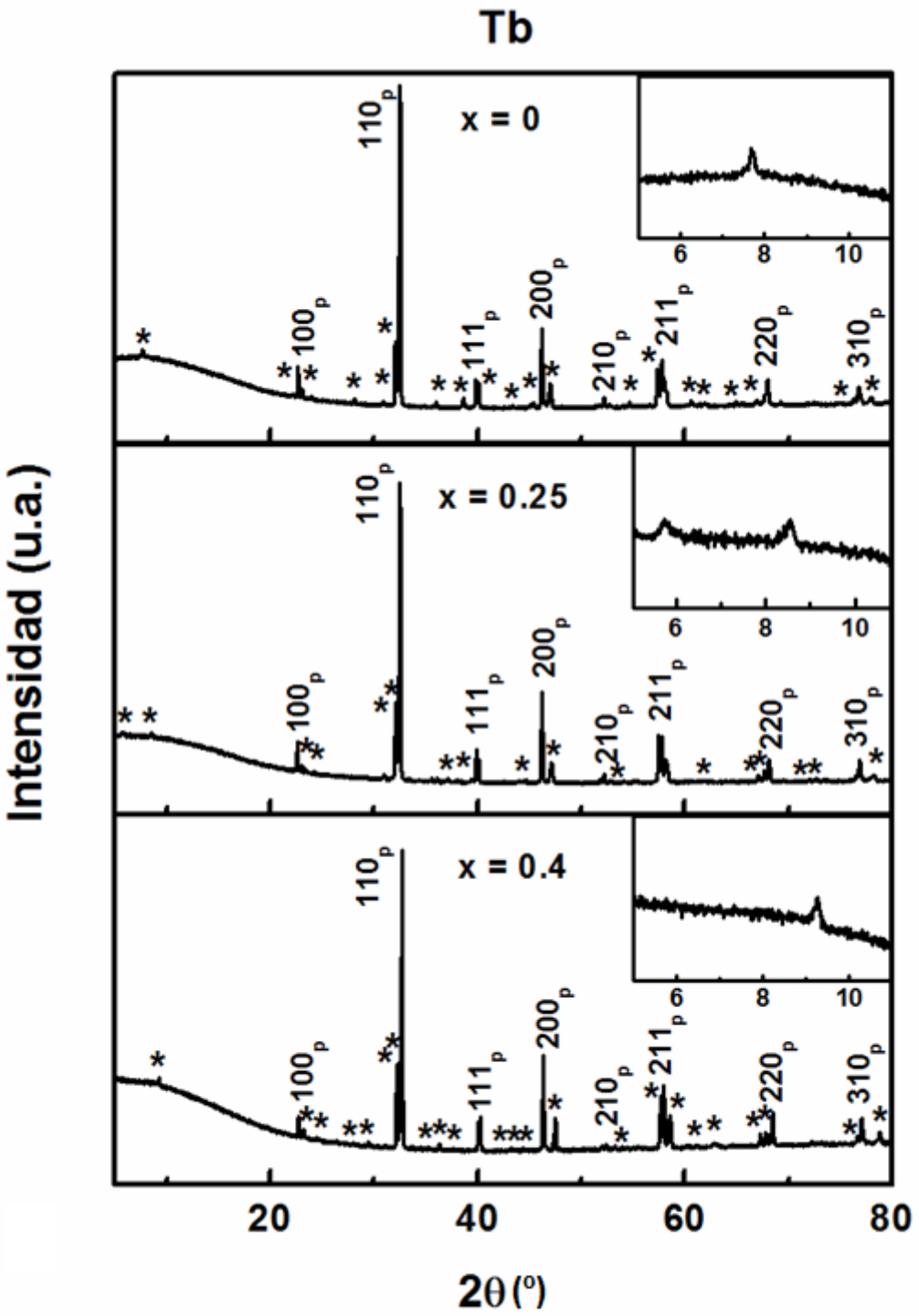

Figura 2. Diagramas de PXRD de los óxidos del sistema con fórmula general $Tb_{0.8-x}Ba_{0.8}Ca_{0.4+x}Fe_3O_{5+\delta}$ (x = 0, 0.25 y 0.4). Las reflexiones asociadas a la estructura perovskita cúbica se indican con los correspondientes índices de Miller. Las reflexiones señaladas con asteriscos están asociadas a máximos de superestructura.

De acuerdo con los contenidos en oxígeno y sus estructuras cristalinas (explicadas más adelante), estos óxidos presentan una subred aniónica estequiométrica y se formularán, a partir de ahora como $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ (x = 0), $TR_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ (x = 0.25) y $TRBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ (x = 0.4).

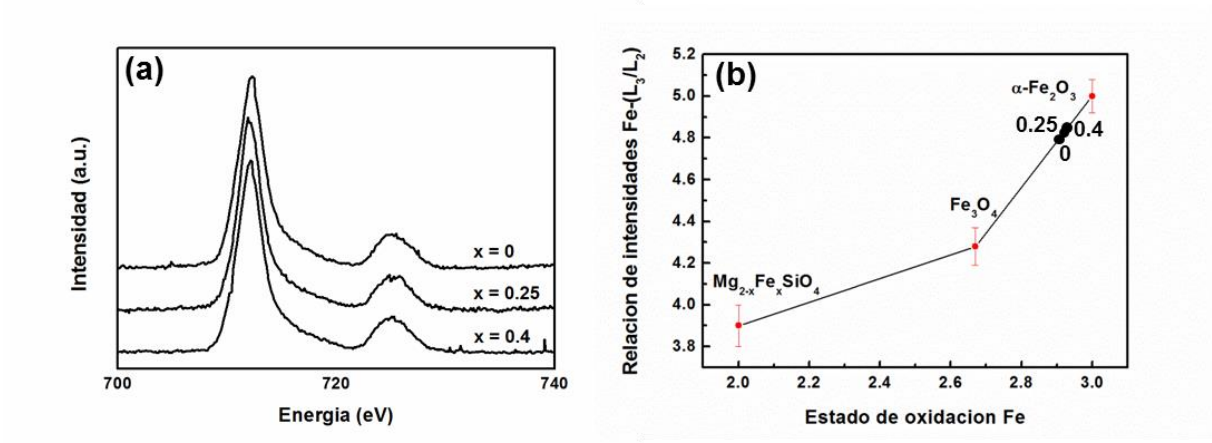

Figura 3. Análisis EELS de los óxidos del sistema con fórmula general $Gd_{0.8-x}Ba_{0.8}Ca_{0.4+x}Fe_3O_{5+\delta}$ (x = 0, 0.25 y 0.4). (a) Espectros de EELS del borde de ionización Fe-$L_{3,2}$ de cada uno de los óxidos. (b) Representación gráfica de la relación de intensidades L_3/L_2 en función del estado de oxidación del Fe en óxidos de Fe utilizados como patrones. Se indica con puntos negros la relación de intensidades Fe-L_3/L_2 de cada uno de los óxidos estudiados.

Téngase en cuenta que el análisis estructural se ha iniciado en los óxidos de Gd. No obstante, los experimentos de difracción de neutrones realizados para obtener una información más completa de la subred aniónica y determinar la estructura magnética, debido a la alta absorción del Gd^{3+}, hacen necesaria la preparación de los compuestos de Tb^{3+}. Las propiedades magnéticas se han evaluado tanto en los compuestos de Gd^{3+} como en los de Tb^{3+}.

3. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Para facilitar la discusión se presentan los resultados estructurales de manera independiente para cada par de óxidos (Gd y Tb) en el siguiente orden: 1) $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$, 2) $TRBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ y 3) $TR_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$.

3.1. $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ (TR = Gd y Tb)

3.1.1. SAED y HRTEM

El análisis estructural de los compuestos de fórmula general $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.8}Fe_3O_8$ (TR = Gd y Tb) se ha iniciado con el estudio de los diagramas SAED y de las imágenes HRTEM en diferentes cristales de $Gd_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.8}Fe_3O_8$. La **Figura 4** muestra los diagramas SAED a lo largo de diferentes ejes de zona de cristales de $Gd_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.8}Fe_3O_8$. Todos los diagramas han sido indexados de acuerdo a la estructura perovskita cúbica (denotado como subíndice p). El diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[001]_p$ muestra las reflexiones características de la perovskita cúbica y, adicionalmente, otras reflexiones de menor intensidad en $G_p \pm 1/2\ (110)_p^*$ asociadas a la formación de la denominada celda diagonal ($\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}b_p$) con diferentes parámetros de la red recíproca a* y b*. Además, en los diagramas SAED a lo largo del eje de zona $[100]_p$ aparecen reflexiones intensas a $G_p \pm 1/3\ (001)_p^*$ revelando una superestructura triple a lo largo de la dirección $[010]_p$. Los dos tipos de reflexiones adicionales en $G_p \pm 1/2\ (110)_p^*$ y $G_p \pm 1/3\ (001)_p^*$ aparecen en el diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[-110]_p$. Por tanto, por construcción de la red recíproca a partir de la combinación de los diferentes diagramas SAED se concluye que la estructura cristalina del óxido $Gd_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ presenta una celda unidad primitiva con simetría ortorrómbica y celda unidad $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}b_p \times 3c_p$. La **Figura 4d** muestra la imagen de HRTEM a lo largo del eje de zona $[-110]_p$. Se observan las diferencias de contraste características de la periodicidad $3a_p$ a lo largo de la dirección $[001]_p$ en todo el cristal, sin que se observen dominios con diferente microestructura cristalina. Todos los cristales estudiados presentan una superestructura de largo alcance en su estructura cristalina.

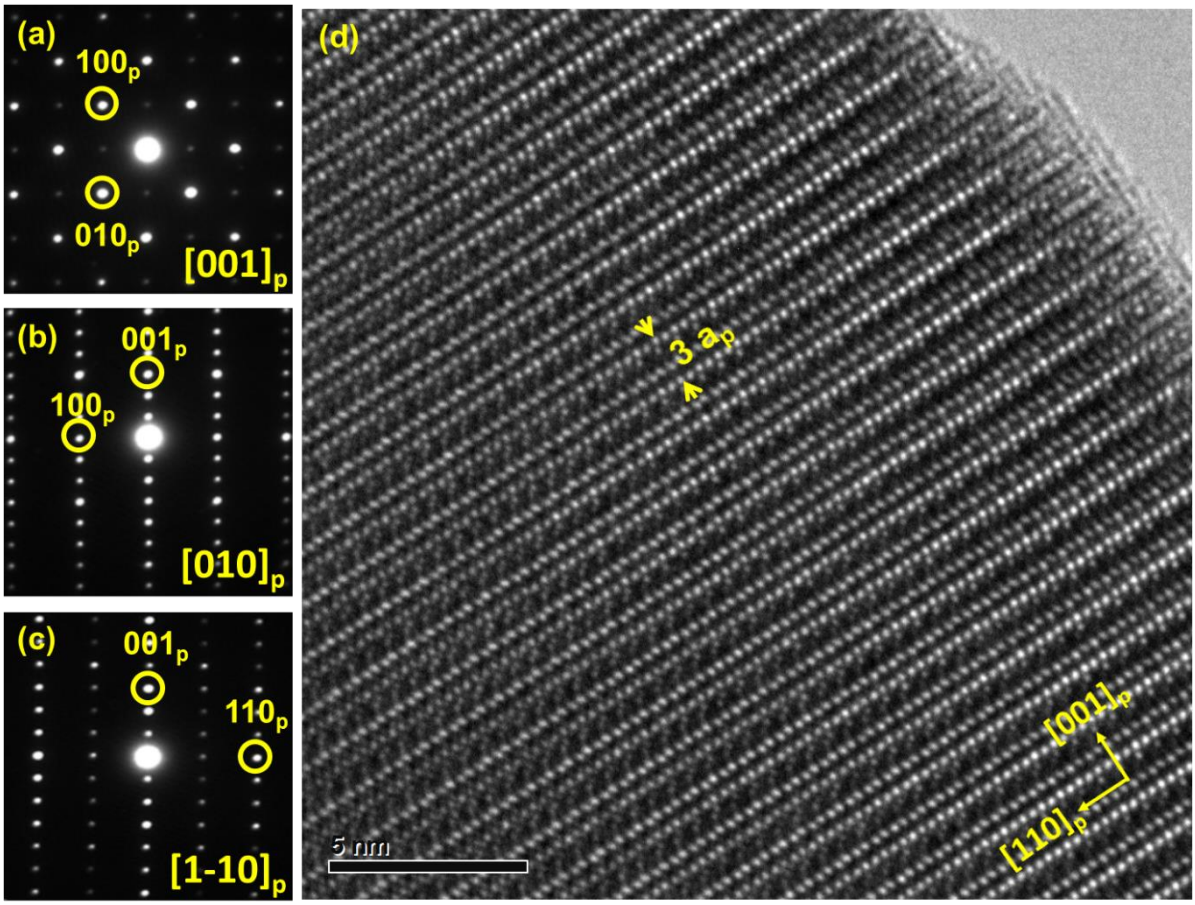

Figura 4. Diagramas SAED experimentales de cristales de $Gd_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ a lo largo de los ejes de zona (a) $[001]_p$, (b) $[010]_p$ y (c) $[1\text{-}10]_p$. Los diagramas se han indexado de acuerdo a la estructura de perovskita cúbica. (d) Imagen HRTEM experimental de un cristal a lo largo del eje de zona $[1\text{-}10]_p$.

3.1.2. HAADF-STEM y ABF-STEM

Para conocer la disposición de los cationes dentro de la estructura, hemos realizado observaciones de HAADF-STEM en combinación con mapeado de EELS. Las **Figuras 5a y b** muestran dichas imágenes HAADF-STEM a lo largo de los ejes de zona $[100]_p$ y $[1\text{-}10]_p$ de un cristal del óxido $Gd_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.8}Fe_3O_8$.

Las diferencias de contraste en las imágenes confirman la superestructura de orden 3 a lo largo de la dirección $[001]_p$ y puesto que se trata de imágenes cuyo contraste es proporcional al número atómico de los átomos es de esperar que esta modulación se deba al ordenamiento laminar de los cationes A. Las imágenes HAADF-STEM en combinación con la espectroscopia EELS (**Figura 5d**) revelan que el ordenamiento laminar de los cationes *A* consiste en una secuencia de dos capas consecutivas conteniendo átomos de Gd y Ca alternadas con una única lámina de átomos de Ba (Gd/Ca - Gd/Ca – Ba - Gd/Ca). Además del

contraste asociado al ordenamiento laminar de los cationes A, las capas de columnas de átomos de Fe situadas entre las dos capas conteniendo átomos de Gd y Ca, muestran un contraste más débil que el resto de columnas de átomos de Fe. Este contraste más débil está asociado con un entorno de coordinación menor de los átomos de Fe en esas posiciones. Además, la imagen HAADF-STEM revela que estas capas de Fe presentan, claramente, dos distancias Fe-Fe diferentes (0.34nm y 0.24 nm) que se alternan a lo largo de la dirección $[110]_p$ (indicadas en la figura en rojo y amarillo, respectivamente).

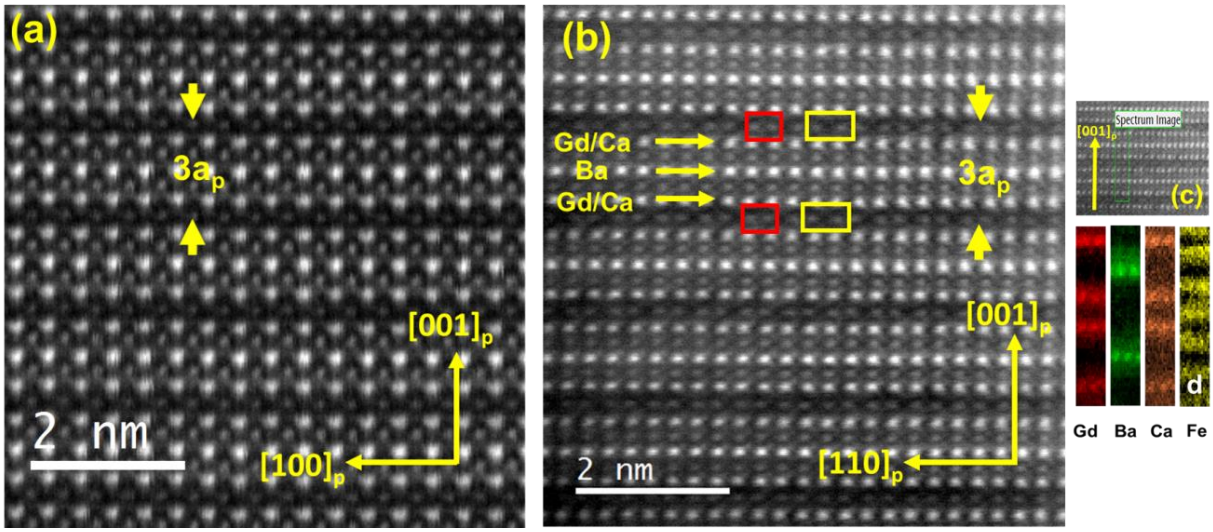

Figura 5. Imágenes HAADF-STEM experimentales de un cristal de composición $Gd_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ a lo largo de los ejes de zona (a) $[010]_p$, (b) y (c) $[1\text{-}10]_p$ y (d) mapas de EELS del área indicada en verde dentro del cristal en (c). Las columnas de átomos de Gd se indican en rojo, las de Ba en verde, las de Ca en marrón y las correspondientes a los átomos de Fe en amarillo.

Con objeto de visualizar la subred aniónica, se han llevado a cabo observaciones de ABF-STEM. La **Figura 6** muestra la imagen ABF-STEM de un cristal a lo largo del eje de zona $[1\text{-}10]_p$ junto con la correspondiente imagen HAADF-STEM. Se distinguen dos tipos de entornos de oxígenos alrededor de los átomos de Fe: el contraste difuso asociado a los átomos de oxígeno en la lámina Fe-O entre las capas conteniendo Gd y Ca indica un número de coordinación bajo, probablemente 4, para el Fe (coordinación tetraédrica); en las otras dos capas Fe-O, las dos columnas de oxígeno alrededor de las columnas de Fe se observan claramente, indicando que el Fe tiene una coordinación octaédrica. La secuencia de apilamiento a lo largo de la dirección $[001]_p$ de los poliedros de coordinación de los átomos de Fe resulta en un ordenamiento Tetraedro-Octaedro-Octaedro-Tetraedro (T-O-O-T). La

imagen también revela una ligera inclinación de los octaedros como consecuencia del desplazamiento de los átomos de oxígeno de las capas Fe-O hacia las capas Gd/Ca-O.

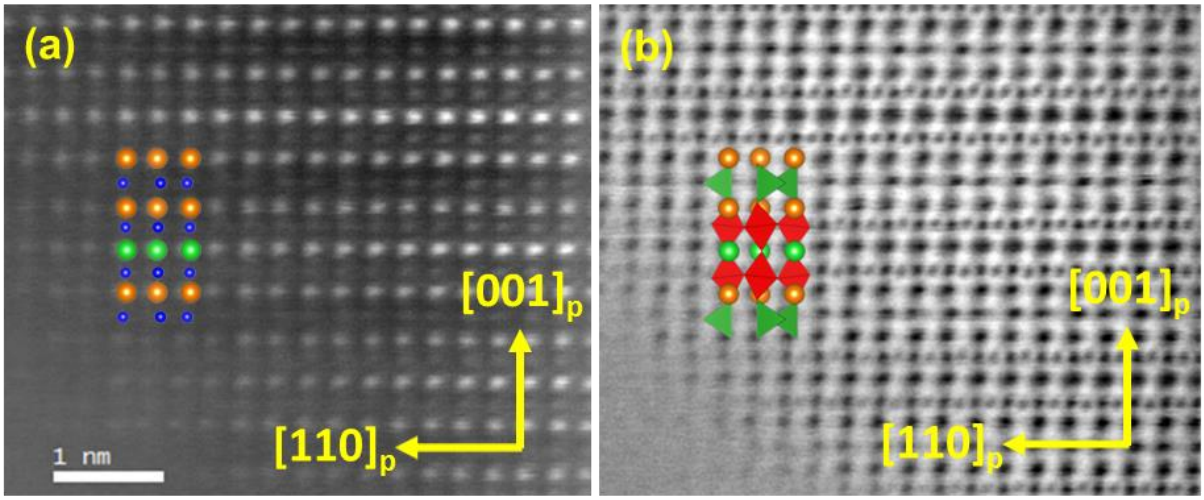

Figura 6. Imágenes (a) HAADF-STEM y (b) ABF-STEM complementarias de un cristal de $Gd_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ a lo largo del eje de zona $[1\text{-}10]_p$. En la imagen ABF-STEM las esferas verdes denotan las columnas de átomos de Ba, las esferas naranjas denotan las columnas conteniendo átomos de Gd y Ca y los poliedros rojos y verdes representan los diferentes entornos de coordinación de oxígeno de los átomos de Fe, en entornos de coordinación octaédricos y tetraédricos, respectivamente.

Los análisis de microscopía electrónica de transmisión permiten concluir que los óxidos de fórmula $Gd_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ presentan una estructura laminar derivada de la perovskita con una celda unidad primitiva $\sqrt{2}a_p\ x\ \sqrt{2}b_p\ \ x\ 3c_p$ asociada al orden de los cationes A en la secuencia Gd/Ca-Gd/Ca-Ba-Gd/Ca en combinación con el orden de poliedros en la secuencia T-O-O-T.

3.1.3. Espectroscopia Mössbauer

El análisis Mössbauer realizado a 300 K (**Figura 7**) revela un espectro complejo que consiste en dos componentes diferente con una relación de áreas 2:1. Los parámetros de ajuste de ambas componentes se detallan en la **Tabla 1**. La diferencia en los valores de IS y QS entre las dos componentes se atribuye a dos sitios diferentes para el Fe en un estado de oxidación cercano a 3+ (coordinaciones octaédrica y tetraédrica) como se ha determinado por el análisis de la relación de áreas del espectro de Mössbauer. Además, ambas componentes de Fe se encuentran desdobladas en seis líneas, lo cual indica un ordenamiento magnético de los cationes de Fe dentro de la estructura cristalina con parámetros hiperfinos (HF) de 50 y 37 T para los sitios octaédrico y tetraédrico, respectivamente.

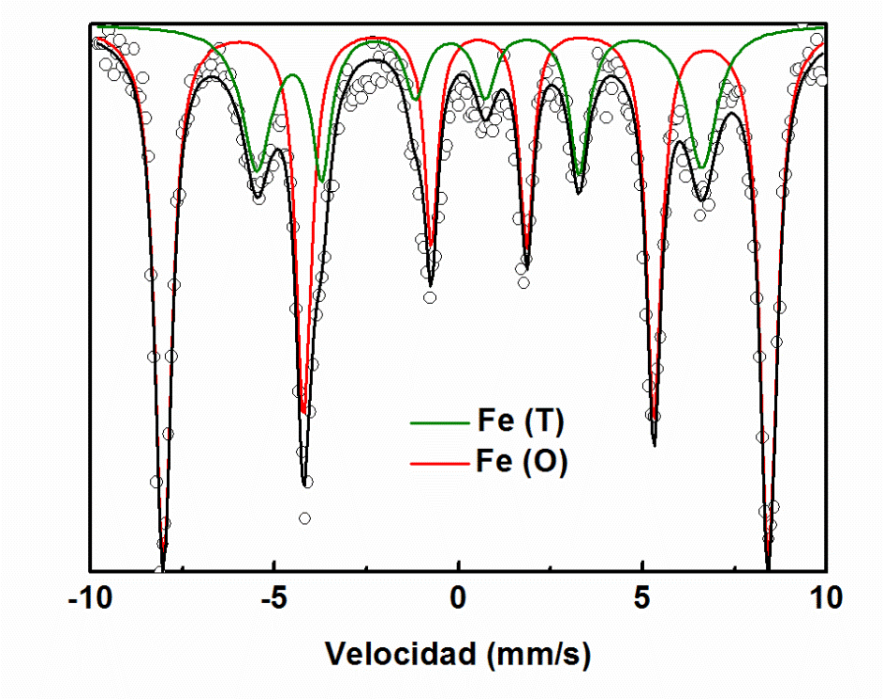

Figura 7. Espectro Mössbauer de $Gd_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ a 300 K. Los puntos muestran los datos experimentales y las líneas definen los ajustes con funciones Lorentzianas. La línea verde indica la componente del hierro en sitios tetraédricos y línea roja indica la componente para el hierro en sitios octaédricos. La línea negra indica la suma de todas las contribuciones.

Tabla 1. Parámetros IS, QS y HF obtenidos del ajuste del espectro Mössbauer a 300 K de $Gd_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$.

Componente	Relación de áreas	IS (mm/s)	QS (mm/s)	HF (T)
Fe (T)	1	0.17(3)	0.79(5)	37.3(1)
Fe (O)	2	0.37(1)	-0.36(2)	50.1(1)

3.1.3. SXRD y NPD

Con el objetivo de refinar la estructura cristalina deducida de los resultados de SAED, HRTEM y STEM, se han realizado medidas de difracción de Rayos X de Sincrotrón (SXRD) a 300 K. El grupo espacial se ha determinado a partir de las siguientes condiciones de extinción 0kl: k = 2n+1y 0k0: k =2n+1, que se han deducido de los diagramas SAED (el diagrama a lo la largo del eje de zona $[001]_p$ de la **Figura 4a** muestra doble difracción). Las extinciones corresponden al grupo de extinción Pb--, que permite los grupos espaciales *$Pb2_1m$*, *Pbm2* y *Pbmm*. Sin embargo, los grupos *Pbm2* y *Pbmm* pueden descartarse ya que suponen una multiplicidad de los sitios que necesitan el desdoblamiento de la posición de

algunos átomos en el modelo estructural deducido. Por tanto, el grupo $Pb2_1m$ es el grupo espacial elegido para refinar la estructura cristalina de este compuesto. Este grupo espacial, junto con la celda unidad $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}b_p \times 3c_p$ se corresponden con superestructuras de periodicidad 3 determinadas en otros óxidos de Fe[6,7]. Los resultados del refinamiento de la estructura cristalina (**Figura 8** y **Tabla 2**) confirman la celda unidad ortorrómbica $\sqrt{2}a_p \, x \, \sqrt{2}b_p \; x \, 3c_p$ con grupo espacial $Pb2_1m$ y un ordenamiento laminar de orden 3 de los átomos de Gd, Ba y Ca.

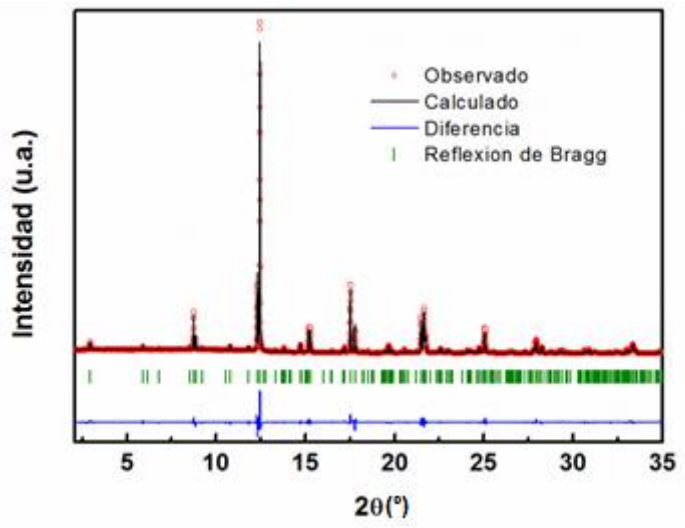

Figura 8. Diagrama de SXRD experimental y calculado a través del refinamiento Rietveld de la estructura cristalina del compuesto $Gd_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ a 300 K.

Tabla 2. Parámetros cristalográficos obtenidos del refinamiento Rietveld de los datos de SXRD a 300 K del $Gd_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ usando el grupo espacial $Pb2_1m$.

Átomo	Sitio	x	y	z	B_{iso} (Å^2)	Ocupación
Ba	2a	0.2573(6)	0.75	0.0	0.54(4)	1
Gd/Ca/Ba	4c	0.2699(4)	0.747(1)	0.3167(1)	1.21(3)	0.630(2)/0.269(8)/0.101(3)
Fe (Oh)	4c	0.2431(8)	0.238(2)	0.1685(2)	0.52(5)	1
Fe (Td)	2b	0.1981(9)	0.222(2)	0.5	0.52(5)	1
O1	4c	0.018(5)	0.012(8)	0.1988(9)	0.4(1)	1
O2	4c	0.495(8)	0.003(1)	0.173(1)	0.4(1)	1
O3	2b	0.095(4)	0.887(4)	0.5000	0.4(1)	1
O4	2a	0.23(4)	0.278(5)	0.0	0.4(1)	1
O5	4c	0.31(2)	0.28(6)	0.3700(7)	0.4(1)	1

a = 5.59325(3) , b = 5.53430(3), c = 11.63810(7)
R_{wp} = 4.21 %, R_p = 6.29 %, R_{exp} = 2.48 %, R_B = 4.60 %, χ^2 = 7.08

Para confirmar la estructura promedio, concretamente, las posiciones de los oxígenos, se han realizado experimentos NPD en el compuesto $Tb_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$. Los diagramas de NPD recogidos a 300 K y 1000 K para el compuesto de Tb (**Figura 9a**) se han refinado satisfactoriamente de acuerdo al modelo estructural deducido del estudio estructural para el compuesto isoestructural de Gd. Merece la pena apuntar que en el diagrama de 300 K aparecen también reflexiones magnéticas que estudiaremos más adelante. En las **Tabla 3**, se recogen los parámetros de red, los diferentes parámetros atómicos refinados y los valores de ajuste a 300 K. A pesar de que el análisis EELS en la imagen HAADF-STEM sugiere que los átomos de Ba se localizan en una única lámina, la composición de este óxido, de acuerdo con la composición nominal y los resultados de XEDS, indica que una pequeña concentración de átomos de Ba debe estar situada dentro de las capas de Gd y Ca. De hecho, el refinamiento de la estructura cristalina indica un 10 % de átomos de Ba en la posición cristalográfica 4c. El modelo estructural obtenido a través de los datos de NPD (**Figura 9b**) confirma la estructura nuclear deducida del análisis de microscopía y de SXRD para $Gd_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$.

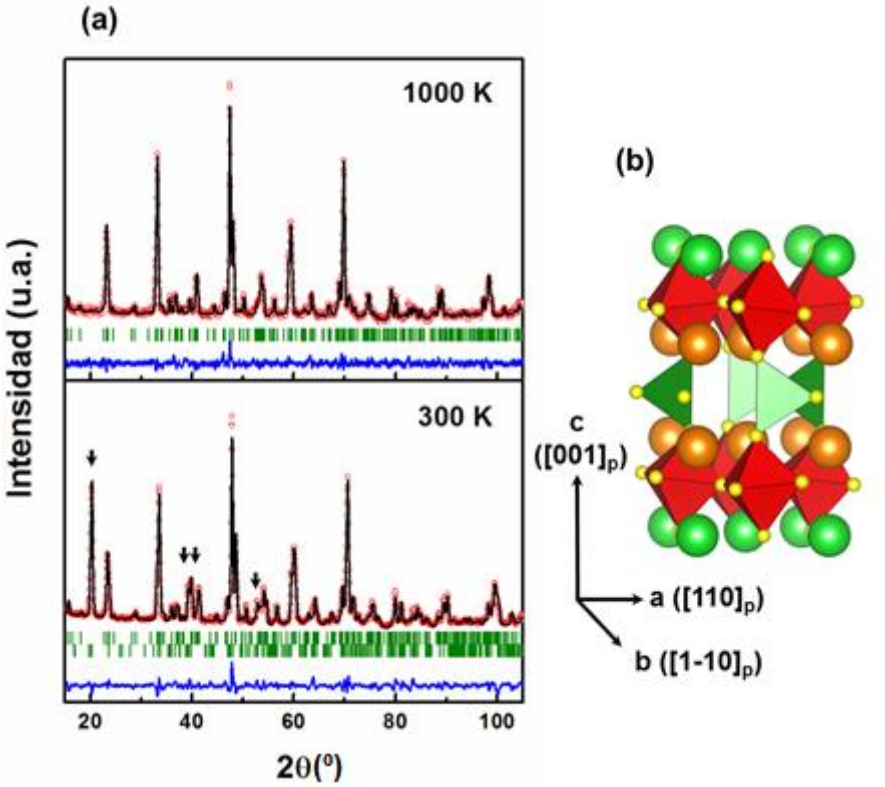

Figura 9. (a) Diagramas de NPD experimentales y calculados a través del refinamiento Rietveld de la estructura cristalina del compuesto $Tb_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ por debajo (300 K) y por encima (1000 K) de la transición magnética. Las flechas indican las reflexiones magnéticas. (b) Representación de la estructura cristalina obtenida a partir del refinamiento.

Tabla 3. Parámetros cristalográficos obtenidos del refinamiento Rietveld de los datos de NPD a 300 K del $Tb_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ usando el grupo espacial *Pb2₁m*.

Átomo	Sitio	x	y	z	B_{iso} (Å^2)	Ocupación
Ba	2a	0.265(2)	0.75	0.0	0.9(1)	1
Tb/Ca/Ba	4c	0.261(1)	0.743(1)	0.3154(4)	1.07(8)	0.548(2)/0.350(2)/0.103(2)
Fe (Oh)	4c	0.2467(9)	0.246(3)	0.1692(2)	0.86(4)	1
Fe (Td)	2b	0.2072(9)	0.224(3)	0.5	0.86(4)	1
O1	4c	0.001(3)	0.003(3)	0.2001(4)	0.98(4)	1
O2	4c	0.499(3)	0.011(4)	0.1731(5)	0.98(4)	1
O3	2b	0.129(2)	0.859(4)	0.5	0.98(4)	1
O4	2a	0.234(2)	0.262(4)	0.0	0.98(4)	1
O5	4c	0.307(1)	0.280(4)	0.3572(3)	0.98(4)	1

a = 5.5721(1), b = 5.5173(1), c = 11.5786(3)
R_{wp} = 4.69 %, R_p = 3.59 %, R_{exp} = 1.76 %, R_B = 6.66 %, χ^2 = 7.12

Teniendo en cuenta este análisis estructural, el primer aspecto a remarcar es el cambio producido en el orden laminar entre TR, Ba y Ca, cuando el Co es completamente sustituido por Fe en la solución sólida $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ a pesar de mantener la misma relación catiónica entre TR, Ba y Ca. El cambio en el orden laminar provoca un cambio en la estructura cristalina pasando de la superestructura $10a_p$ en el óxido de Co y Fe a $3a_p$ en el de Fe. Este cambio estructural está, probablemente, relacionado con la supresión de la lámina aislada de $(GdO)_x$ en el presente compuesto. Los planos $(GdO)_x$ concentran las vacantes de oxígeno impidiendo la formación de poliedros de coordinación tetraédricos en torno al Fe. Recordemos que en el caso del compuesto $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.4}$ (**Capítulo V**), la secuencia de apilamiento de las diferentes capas resultando en una periodicidad $5a_p$ (Gd/Ca – Gd/Ca – Ba – Gd – Ba – Gd/Ca) contienen una lámina aislada $(GdO)_x$. Para acomodar el contenido de oxígeno, y teniendo en cuenta que en los planos $(GdO)_x$ se localizan vacantes aniónicas, la secuencia de apilamiento de los poliedros de coordinación alrededor de los átomos B (Co y Fe), a lo largo de la misma dirección que el orden laminar de los cationes *A*, consiste en T-O-O_y-O_y-O-T (O_y denota la geometría octaédrica conteniendo las vacantes localizadas en los planos de $(GdO)_x$). La diferente orientación de las capas consecutivas tetraédricas origina la periodicidad $10a_p$. La combinación de la secuencia de apilamiento de las capas A – O y los poliedros de coordinación en torno a los átomos *B*, resulta en la

superestructura observada. La mayor capacidad de los átomos de Fe, en comparación con los de Co, para adoptar entornos de coordinación tetraédricos, podría ser una razón para aumentar el número de capas de tetraedros por celda unidad resultando en el compuesto estequiométrico $Gd_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$, y conduciendo también a una secuencia de orden diferente de los cationes *A*, la cual no contiene planos $(GdO)_x$ que puedan acomodar las vacantes aniónicas. Por tanto, el compuesto $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ no contiene vacantes aniónicas sino que presenta una subred aniónica estequiométrica formada por entornos de coordinación octaédricos y tetraédricos alrededor de los átomos de Fe, por lo que es de esperar, en principio, nula o muy baja, conductividad aniónica.

Otro aspecto a destacar es que el $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ presenta la misma secuencia de poliedros de coordinación en torno al Fe (T-O-O-T) previamente reportada en el $LaCa_2Fe_3O_8$[6]. Por el contrario, $LaCa_2Fe_3O_8$ y $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ difieren en la distribución de los cationes *A* en tanto que el $LaCa_2Fe_3O_8$ presenta el catión RE^{3+} (el La^{3+}) entre los octaedros mientras que en el $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$, el catión TR^{3+} se coloca adyacente a los entorno tetraédricos debido, presumiblemente, a su mayor tendencia a colocarse en entornos con número de coordinación inferior a 12.

3.2. $TRBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ (TR = Gd y Tb)

3.2.1. SAED y HRTEM

De nuevo, a través del análisis de los resultados de SAED y HRTEM (**Figura 10**) hemos efectuado el estudio estructural de los óxidos de composición $TRBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ (TR = Gd y Tb). El diagrama SAED de un cristal del compuesto $GdBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ a lo largo del eje de zona $[001]_p$ muestra las reflexiones características de la perovskita cúbica. A diferencia de lo encontrado en el caso del $Gd_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$, no se observan reflexiones a $G_p \pm 1/2\ (110)_p^*$ y, en su lugar, se intuye dispersión difusa a lo largo de la dirección $[110]_p$, cuyo origen comentaremos más adelante. En el diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[010]_p$, las reflexiones extra a $G_p \pm 1/5\ (001)_p^*$ revelan una superestructura de orden 5 en lugar de 3 a lo largo de la dirección $[001]_p$ asociada, presumiblemente, al orden catiónico laminar dada la intensidad de las reflexiones. Al girar el cristal a lo largo del eje de zona $[1\text{-}10]_p$, se observan dos tipos de reflexiones adicionales a $G_p \pm 1/2\ (111/5)_p^*$ y $G_p \pm 1/5\ (001)_p^*$ que indican, por tanto, extinciones sistemáticas para 00l : l = 2n+1. Apoyando esta hipótesis, las imágenes

HRTEM a lo largo de los ejes de zona $[010]_p$ y $[1\text{-}10]_p$ muestra las diferencias de contraste asociadas a superestructuras de periodicidad $5a_p$ y $10a_p$, respectivamente. A partir de la combinación de los diagramas de SAED de los diferentes ejes de zona se deduce que la estructura cristalina del óxido $GdBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ consiste en una superestructura de la perovskita con celda unidad $\sqrt{2}a_p\ x\ \sqrt{2}b_p\ x\ 10c_p$. De la combinación de estos diagramas se deducen las condiciones de reflexión hkl: h+k+l = 2n, h0l: h+l = 2n, 0kl: k,l = 2n, h00: h = 2n, 0k0: k = 2n y 00l: l = 2n que corresponden con el símbolo de extinción I b - -, quedando permitidos los grupos *Ibm2* y *Ibmm*.

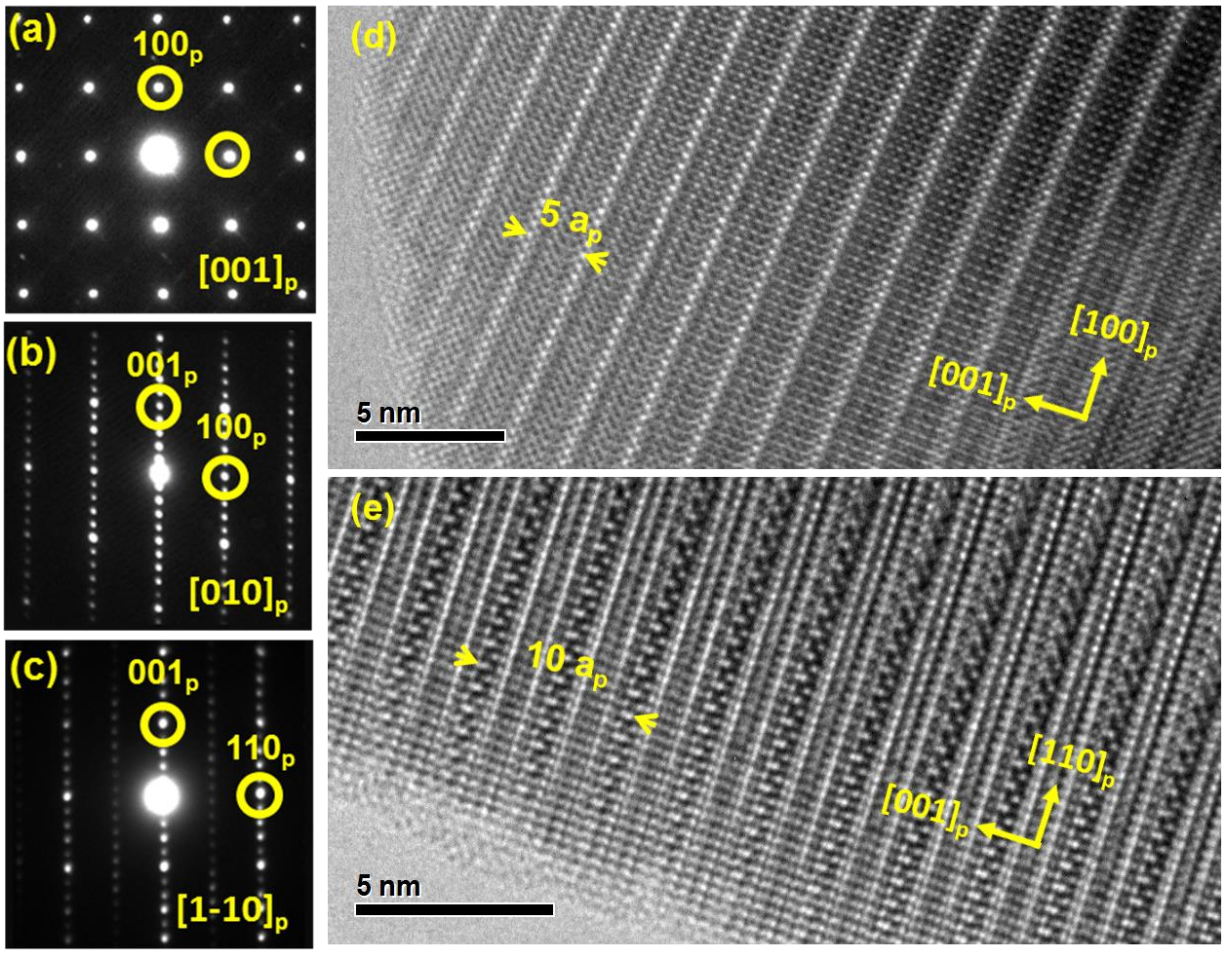

Figura 10. Diagramas SAED experimentales de un cristal de $GdBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ a lo largo de los ejes de zona (a) $[001]_p$, (b) $[010]_p$ y (c) $[1\text{-}10]_p$. Los diagramas se han indexado de acuerdo a la estructura de perovskita cúbica. Imágenes HRTEM experimentales de un cristal a lo largo de los ejes de zona (d)$[010]_p$ y (e)$[1\text{-}10]_p$.

3.2.2. HAADF-STEM y ABF-STEM

La localización de los cationes en la estructura se ha determinado a nivel atómico mediante el análisis de resultados obtenidos a través de HAADF-STEM y mapas de EELS. La **Figura 11** muestra la imagen de HAADF-STEM de un cristal del compuesto $GdBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ a lo largo del eje de zona $[010]_p$. La diferencia de contraste en la imagen confirma orden laminar de los cationes a lo largo de la dirección $[001]_p$ con una periodicidad $5a_p$. La imagen HAADF en combinación con la espectroscopia EELS (**Figura 11d**) muestra que los cationes *A* se ordenan laminarmente en la secuencia Ca/Gd – Ca/Gd – Ba – Gd/Ca – Ba – Ca/Gd. La modificación en la periodicidad con respecto al compuesto $Gd_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ se justifica, así, por la introducción de una lámina adicional de Ba y un nuevo tipo de lámina conteniendo principalmente Gd pero también Ca entre las dos capas de Ba, con gran similitud al compuesto $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.4}$. Cabe destacar que la intensidad de las señales Gd-$M_{5,4}$ y Ca-$L_{3,2}$ de EELS demuestra que las capas aisladas Gd/Ca tienen un mayor contenido en Gd mientras que las dos capas consecutivas de Ca/Gd son más ricas en Ca, tendencia, esta última, opuesta a la encontrada en el $Gd_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ del apartado anterior. Con respecto a las capas de columnas de átomos de Fe, las situadas entre las capas de Ca/Gd, tienen una intensidad más débil sugiriendo una menor coordinación.

La imagen HAADF-STEM a lo largo del eje de zona $[1\text{-}10]_p$ recogida en la **Figura 12** muestra de nuevo, dos distancias Fe- Fe (0.37 nm y 0.21 nm) a lo largo de la dirección $[110]_p$. Es de destacar que la posición de los Fe en estas capas obliga, en este caso, a las capas adyacentes de Ca/Gd a presentar también dos distancias (0.32 nm y 0.26 nm) alternadas a lo largo de la dirección $[110]_p$. Nótese, además, que la variación de las distancias Fe-Fe y Ca/Gd-Ca/Gd en las capas adyacentes es opuesta pudiendo, así, relajar las posibles repulsiones electrostáticas dentro de la estructura. Estas dos distancias intralaminares, tanto Fe-Fe como Ca/Gd-Ca/Gd, se alternan a lo largo de la dirección $[001]_p$ doblando la celda unidad y contribuyendo también a la periodicidad $10a_p$ determinada a través de los diagramas SAED y las correspondientes imágenes de HRTEM.

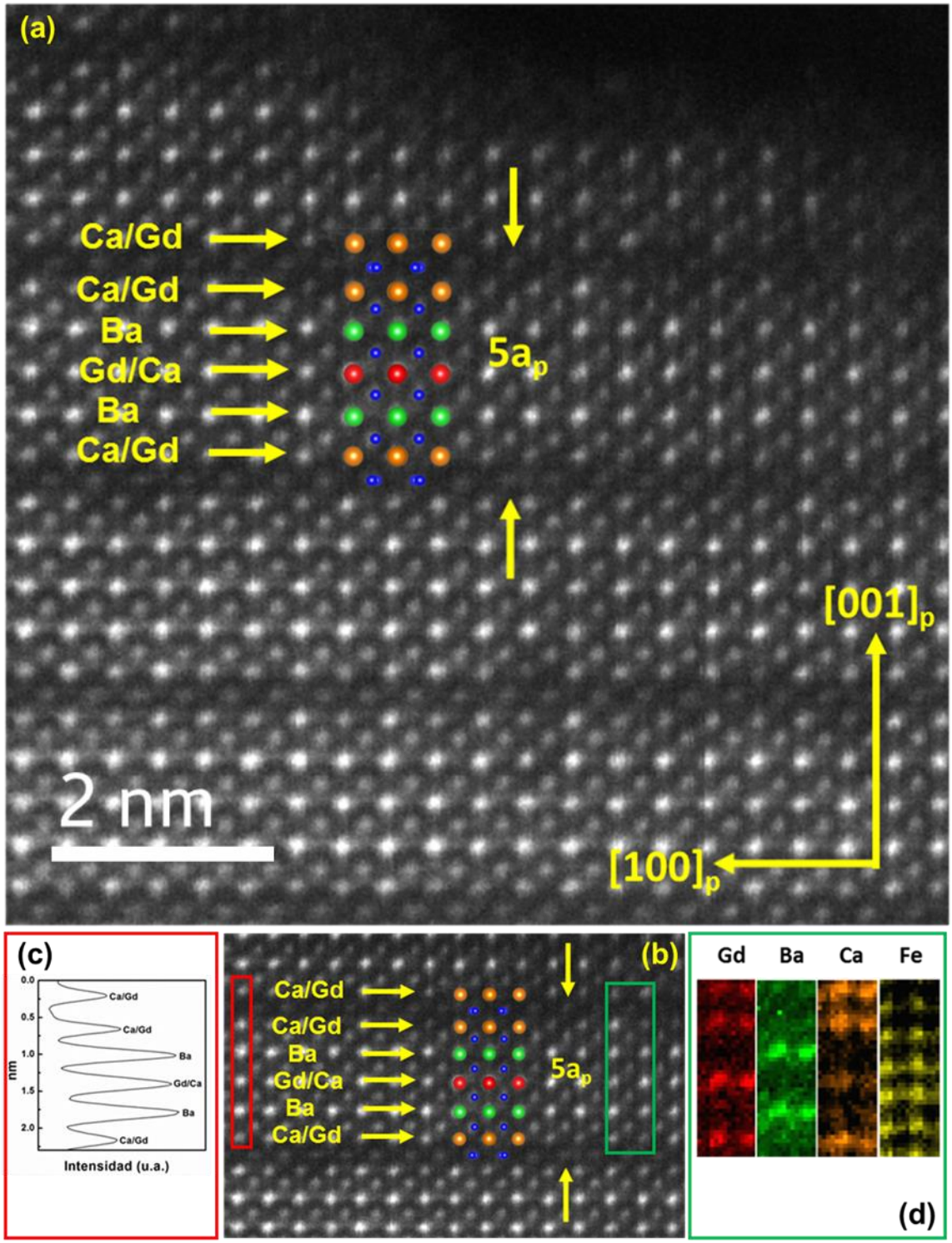

Figura 11. (a) y (b) Imágenes HAADF-STEM experimentales de un cristal de $GdBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ a lo largo del eje de zona $[010]_p$. Las columnas de átomos de Ca/Gd se indican en naranja, las de Ba en verde y las columnas de Gd/Ca se indican en rojo. (c) Perfil de intensidades a lo largo de la dirección $[001]_p$ sobre la columna de átomos recuadrada en rojo en (b). (d) Mapas de EELS dentro del área indicada en verde del cristal en (c).

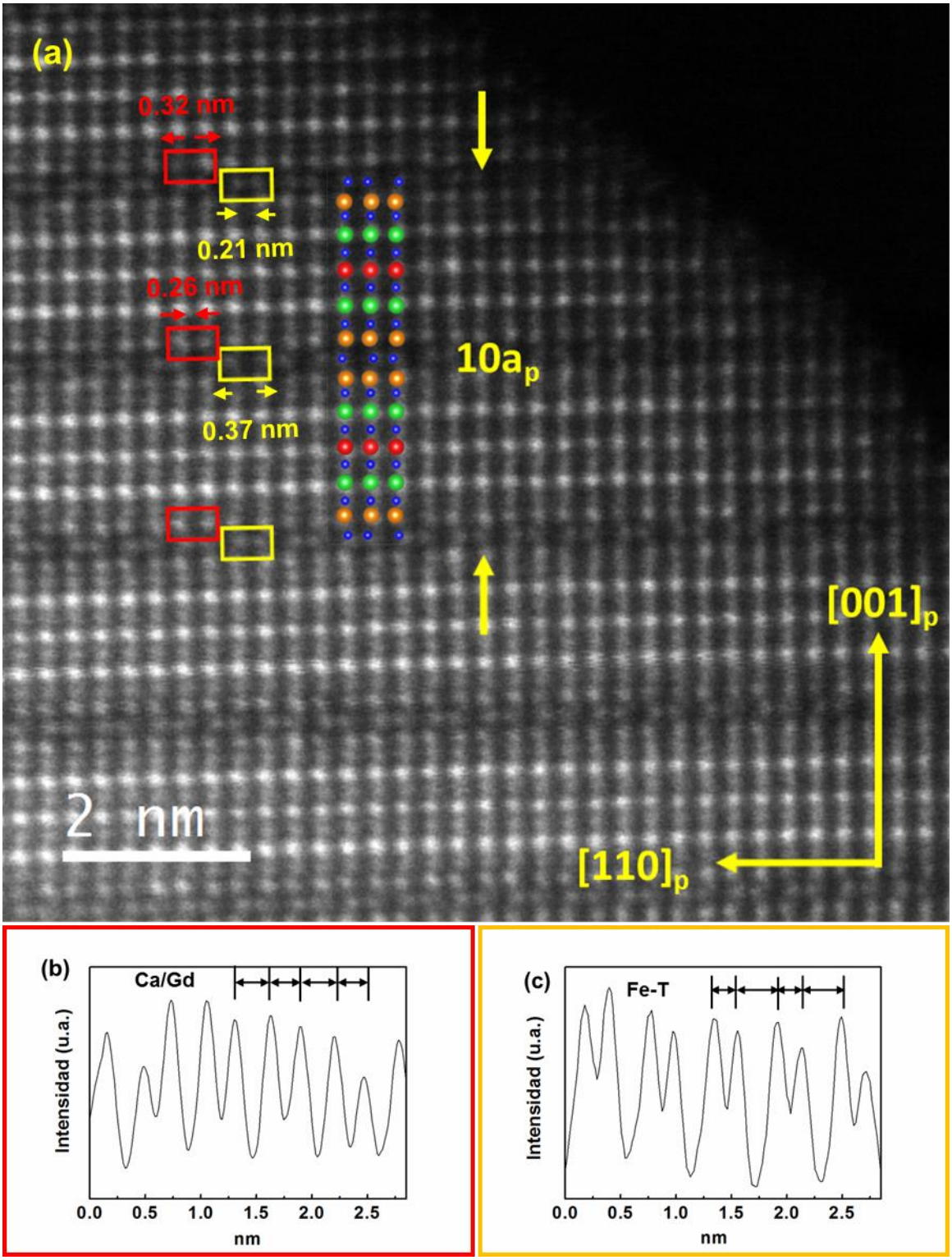

Figura 12. (a) Imagen HAADF-STEM experimental de un cristal de $GdBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ a lo largo del eje de zona $[010]_p$. Las columnas de átomos de Ca/Gd se indican en naranja, las de Ba en verde y las columnas de Gd/Ca se indican en rojo. (b) Perfil de intensidad a lo largo de la dirección $[110]_p$ sobre las columnas de átomos de Gd/Ca. (c) Perfil de intensidad a lo largo de la dirección $[110]_p$ sobre las columnas de átomos de Fe.

La diferencia en la secuencia de apilamiento de las capas de cationes *A* entre el $GdBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ y el $Gd_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$, deducidas a partir de las imágenes de HAADF y mapas de EELS, sugiere que también existen diferencias en los poliedros de coordinación alrededor del Fe. El estudio de la subred aniónica se realizó, además, mediante el análisis de los resultados de ABF-STEM. La **Figura 13** recoge la imagen ABF-STEM a lo largo del eje de zona $[1\text{-}10]_p$ con su correspondiente imagen HAADF-STEM. Las columnas de átomos de Fe adyacentes a las columnas de Ba se encuentran rodeadas de columnas de átomos de oxígeno formando octaedros FeO_6 (O). Sin embargo, la ausencia de contraste de las posiciones aniónicas en las capas Fe-O entre las dos capas consecutivas Gd/Ca-O revela una coordinación tetraédrica FeO_4 (T) de estos átomos de Fe. La **Figura 14** muestra la imagen ABF-STEM a lo largo del eje de zona $[010]_p$ con su correspondiente imagen HAADF-STEM. La falta de contraste de las posiciones aniónicas situadas a lo largo de la dirección $[100]_p$ de las capas Gd/Ca-O, indica posiciones aniónicas no ocupadas, que se confirman a través del perfil de intensidades en las columnas de Fe y las columnas de O a lo largo de la dirección $[100]_p$, y revela una coordinación piramidal con base cuadrada (P) para esos átomos de Fe. Tomando en consideración el análisis ABF-STEM, se determina un orden laminar de los poliedros de coordinación en la secuencia T_D-O-P-P-O-T_I-O-P-P-O-T_D (T denota tetraedro, O octaedro y P pirámide de base cuadrada; D e I denotan las dos diferentes orientaciones de los tetraedros a lo largo de la dirección $[110]_p$).

Del análisis de microscopía electrónica se deduce que la estructura del compuesto $GdBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ se puede describir como una superestructura de la perovskita cúbica con celda unidad $\sqrt{2}a_p\ x\ \sqrt{2}b_p\ \ x\ 10c_p$ asociada al orden laminar de Gd, Ba y Ca en la secuencia Ca/Gd – Ca/Gd – Ba – Gd/Ca – Ba – Ca/Gd en combinación con el orden laminar de los poliedros de coordinación en torno al Fe en la secuencia T-O-P-P-O-T. La alternancia a lo largo del eje c en la disposición de los tetraedros a lo largo de la dirección $[110]_p$ dobla la celda justificando la periodicidad $10c_p$.

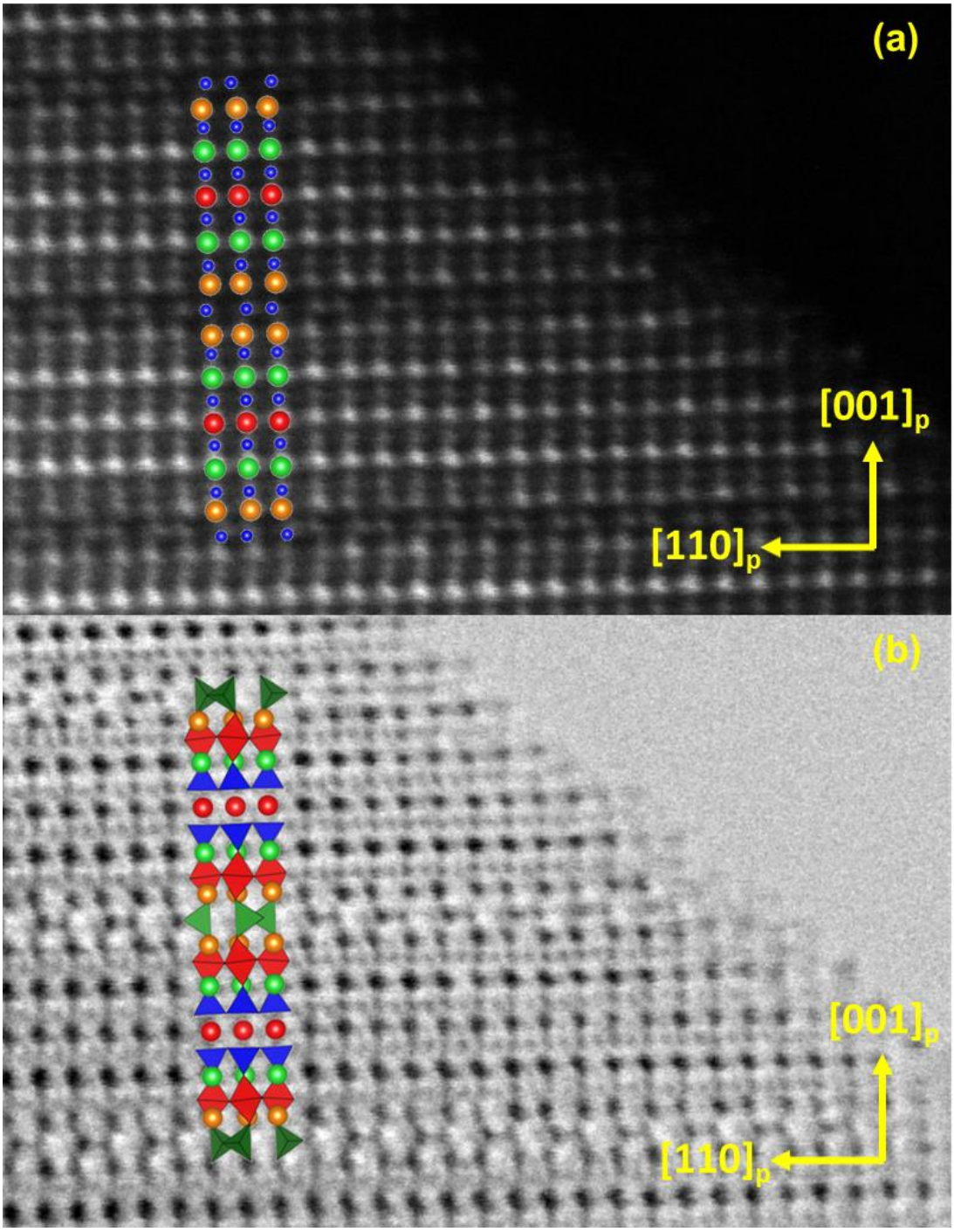

Figura 13. Imágenes HAADF-STEM (a) y ABF-STEM (b) complementarias de un cristal de $Gd_{0.4}Ba_{0.8}Ca_{0.8}Fe_2O_{5.2}$ a lo largo del eje de zona $[1\text{-}10]_p$. En la imagen ABF-STEM las esferas verdes denotan las columnas de átomos de Ba, las esferas naranjas denotan las columnas conteniendo átomos de Ca y Gd, las esferas rojas las columnas conteniendo principalmente átomos de Gd y también átomos de Ca y los poliedros verdes, rojos y azules representan las coordinaciones tetraédrica, octaédrica y piramidal de base cuadrada, respectivamente en torno a las columnas de átomos de Fe.

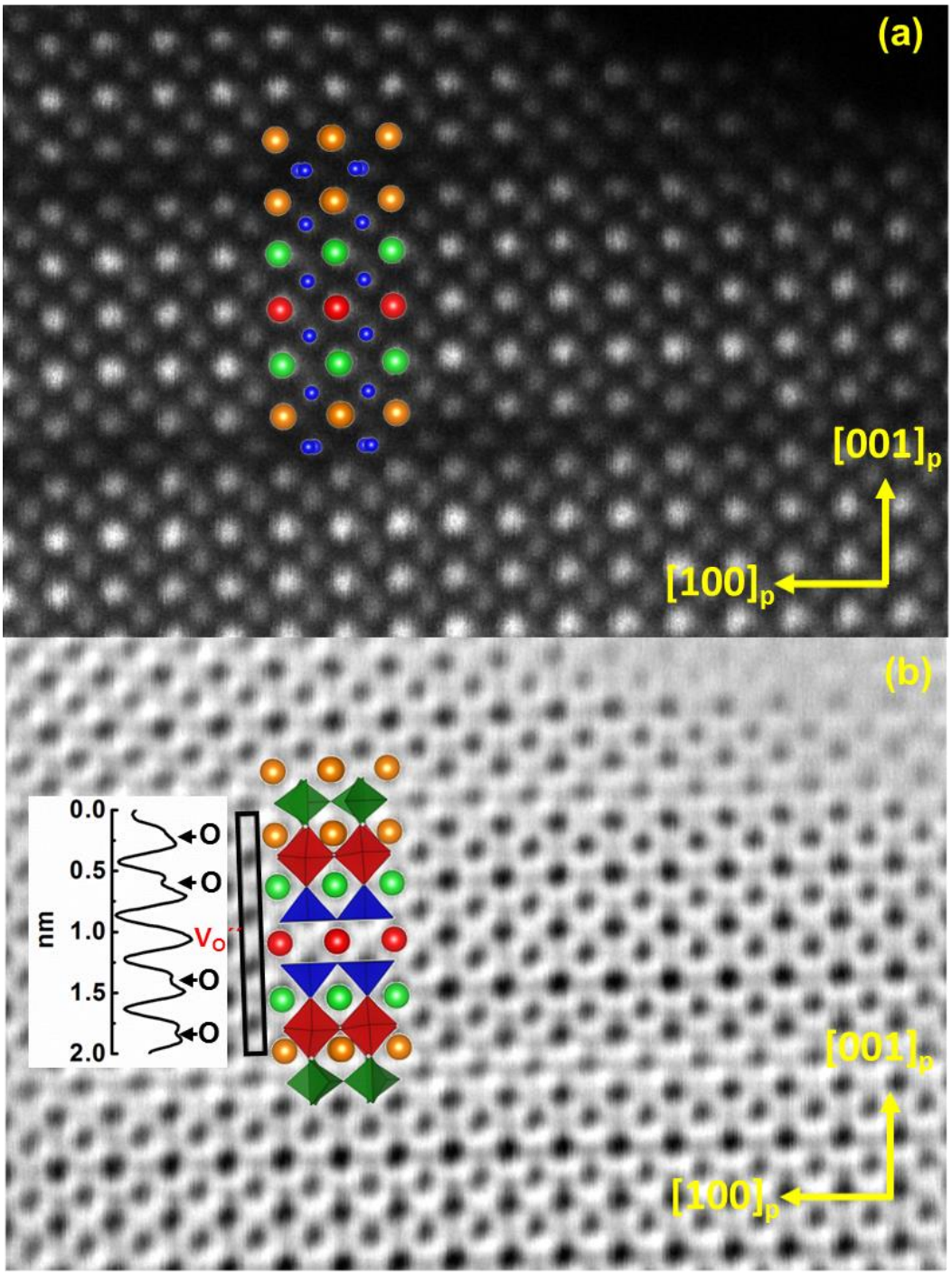

Figura 14. Imágenes HAADF-STEM (a) y ABF-STEM (b) complementarias de un cristal de $GdBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ a lo largo del eje de zona $[010]_p$. En la imagen ABF-STEM las esferas verdes denotan las columnas de átomos de Ba, las esferas naranjas denotan las columnas que contienen átomos de Gd y Ca, las esferas rojas las columnas conteniendo principalmente átomos de Gd y también átomos de Ca y los poliedros verdes, rojos y azules denotan las coordinaciones de oxígeno tetraédrica, octaédrica y piramidal de base cuadrada, respectivamente en torno a las columnas de átomos de Fe. (c) Perfil de intensidades a lo largo de la dirección $[001]_p$ sobre la columna de átomos recuadrada en negro en (b)

3.2.3. Espectroscopia Mössbauer

Los diferentes entornos de coordinación del Fe en el compuesto $GdBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$, se han confirmado mediante espectroscopía Mössbauer (**Figura 15**). Efectivamente, el espectro recogido a 300 K se puede ajustar por medio de tres componentes diferentes con una relación de áreas 1:2:2 asociadas a los Fe en entorno tetraédrico, octaédrico y pirámide de base cuadrada, respectivamente. En la **Tabla 4** se recogen los parámetros característicos de cada una de las componentes.

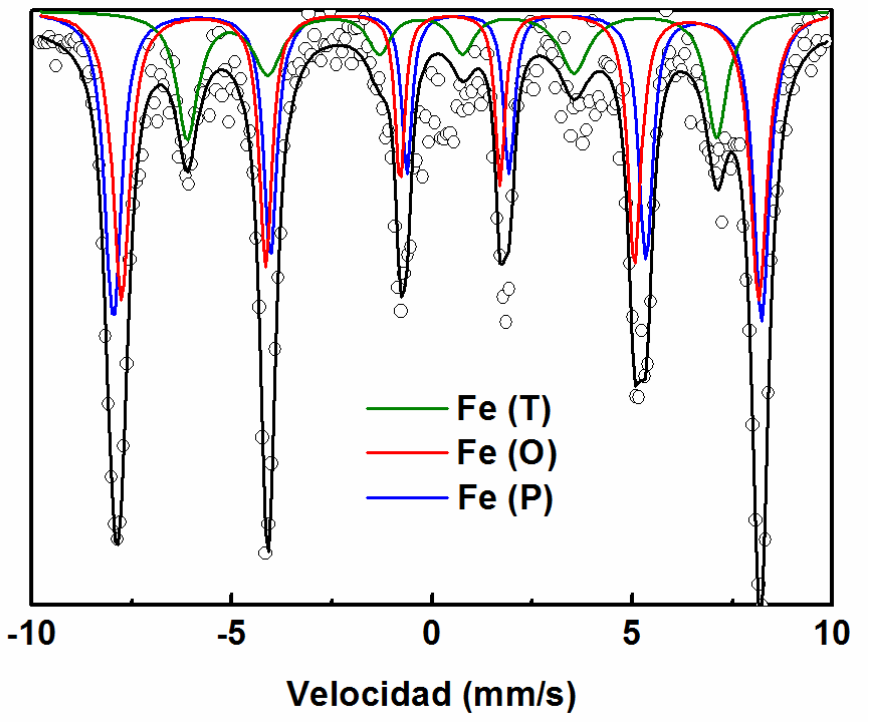

Figura 15. Espectro Mössbauer de $GdBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ a 300 K Los puntos muestran los datos experimentales y las líneas definen los ajustes con funciones Lorentzianas. La línea verde indica la componente del hierro en sitios tetraédricos, la línea roja indica la componente para el hierro en sitios octaédricos y la línea azul indica la componente para el hierro en sitios piramidales. La línea negra indica la suma de todas las contribuciones.

Se observan dos componentes con valores de IS y QS comparables a los sitios de Fe^{3+} con coordinación octaédrica y tetraédrica observados en el espectro del compuesto $Gd_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ con una relación de áreas 2:1. Adicionalmente, se observa una tercera componente, cuyas IS y QS son 0.39 mm/s y -0.53 mm/s, respectivamente con notables similitudes y la misma área que el Fe en coordinación octaédrica que se puede asociar a los átomos de Fe en coordinación piramidal con estado de oxidación +3. Todas las componentes

se desdoblan en 6 líneas, lo cual, indica un ordenamiento magnético de los átomos de Fe por encima de la temperatura ambiente, que discutiremos posteriormente.

Tabla 4. Parámetros IS, QS y HF obtenidos del ajuste del espectro Mössbauer a 300 K de $GdBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$.

Componente	Relación de áreas	IS (mm/s)	QS (mm/s)	HF (T)
Fe (T)	1	0.12(3)	0.76(6)	41.0(1)
Fe (O)	2	0.32(1)	-0.25(2)	49.4(1)
Fe (P)	2	0.39(1)	-0.53(2)	50.1(1)

3.2.4. SXRD y NPD

La estructura cristalina resuelta mediante los resultados de microscopía electrónica se ha refinado mediante SXRD a 300 K. Antes de comentar estos resultados, recordamos que el diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[001]_p$ (**Figuras 10 a y b)** presenta dispersión difusa a lo largo de la dirección $[110]_p$, la cual podría estar relacionada con la presencia de cadenas de tetraedros con dos configuraciones de rotación (corrugación) alternadas en la misma lámina como ocurre generalmente en óxidos con estructura brownmillerita, como por ejemplo el $Sr_2Fe_2O_5$[8]. Para ese compuesto, el diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[001]_p$ muestra reflexiones en $G_p \pm 1/4\ (110)_p$* asociada a este tipo de orden. Sin embargo, en nuestro caso, el óxido de $GdBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$, en lugar de reflexiones en $G_p \pm 1/4\ (110)_p$*, aparece dispersión difusa, sugiriendo cierto grado de desorden en el giro de las capas tetraédricas. De los dos grupos espaciales deducidos anteriormente a partir de las condiciones de reflexión de la red recíproca, seleccionamos el *Ibmm* ya que, además de ser el de mayor simetría, permite contemplar este desorden en las capas de tetraedros.

Los resultados del refinamiento Rietveld de la estructura a partir de los los datos de SXRD (**Figura 16**) confirman la celda unidad ortorrómbica $\sqrt{2}a_p\ x\ \sqrt{2}b_p\ x\ 10c_p$ con grupo espacial Imma. Sin embargo, aunque se refinan las posiciones de los cationes, no se pueden determinar con precisión las posiciones y los factores de ocupación de los oxígenos debido a la baja sensibilidad de la técnica en este sentido acompañada por el gran número de variables a tener en cuenta debido a las dimensiones de este compuesto y, por tanto, al elevado número

de átomos a considerar en el refinamiento estructural (el modelo estructural incluye 20 posiciones atómicas).

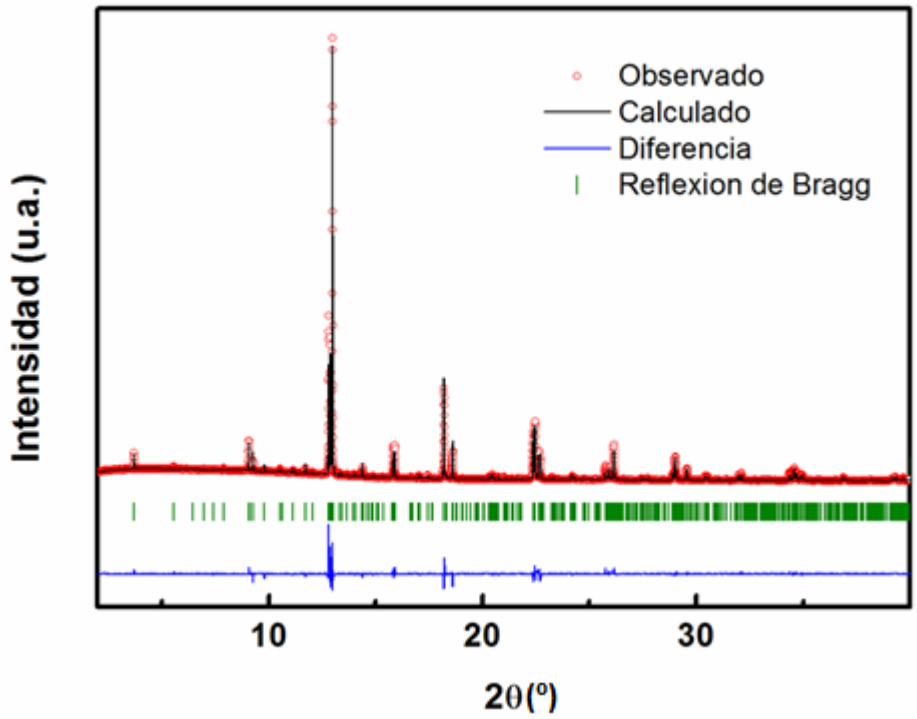

Figura 16. Diagramas de SXRD experimental y calculado a través del refinamiento Rietveld de la estructura del compuesto $GdBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ a 300 K.

Para realizar un refinamiento completo de la estructura promedio se han utilizado los datos de NPD del compuesto isoestructural $TbBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$. Los diagramas de NPD recogidos a 300 K y 1000 K para el compuesto de Tb (**Figura 17a**) se han refinado satisfactoriamente de acuerdo al modelo estructural deducido del estudio mediante microscopía electrónica de transmisión para el compuesto de Gd. Téngase en cuenta que en el diagrama de 300 K, junto con las reflexiones de la estructura nuclear aparecen reflexiones asociadas a la estructura magnética que abordaremos más adelante. El modelo estructural resultado del refinamiento a 300 K (**Tabla 5**) corrobora la estructura cristalina propuesta. Con respecto a la subred de cationes *A*, como se deducía del mapa de EELS del compuesto de Gd, se concluye la presencia de Tb y Ca en las tres capas con distintas proporciones: las dos capas consecutivas de Ca/Tb presentan una relación Ca:Tb ~ 70%/30% y la lámina aislada Tb/Ca una relación Ca:Tb ~ 40%/60%. En la representación de la estructura en la proyección $[1\text{-}10]_p$ recogida en la **Figura 17b** se puede observar la alternancia de las distancias Ca/Tb-Ca/Tb a lo largo de la dirección $[110]_p$. Los octaedros en torno al Fe situado entre las capas de Ca/Gd y Ba muestran

una ligera inclinación y, por último, se confirma la geometría piramidal con base cuadrada de oxígenos en torno a los átomos de Fe contiguos a las capas aisladas de Gd/Ca con los oxígenos basales desplazados hacia estas capas con objeto de compensar la deficiencia de carga negativa en esta región. Merece la pena destacar que mediante la técnica de difracción de neutrones, de gran sensibilidad para estudiar la subred aniónica se ha podido confirmar la ausencia total de oxígeno en los planos aislados de Tb/Ca con mayor contenido en Tb, como deducíamos de las imágenes ABF-STEM en el compuesto de Gd.

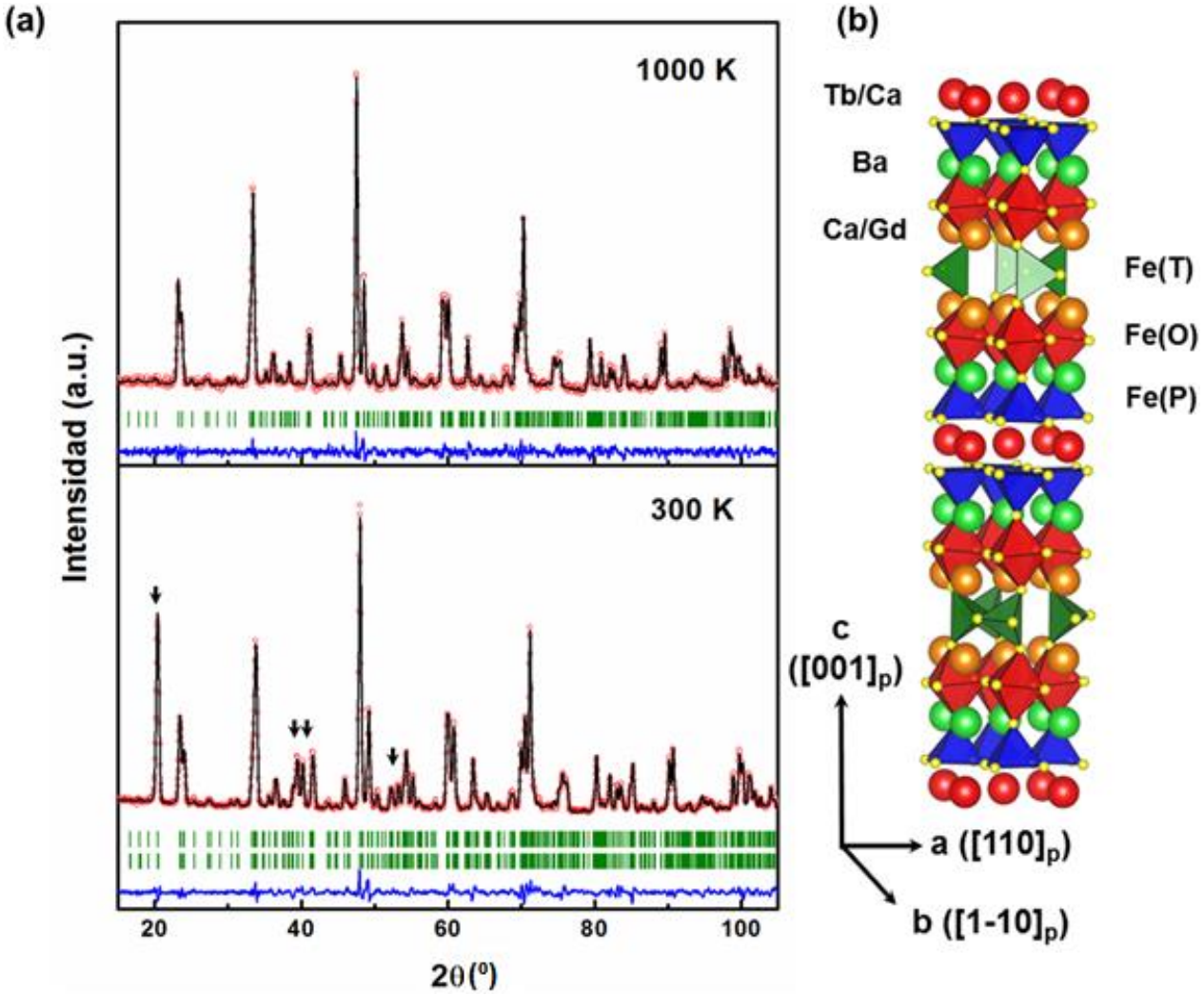

Figura 17. (a) Diagramas de NPD experimentales y calculados a través Refinamiento Rietveld de la estructura del compuesto $TbBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ recogidos por debajo (300 K) y por encima (1000 K) de la transición magnética. Las flechas indican las reflexiones magnéticas. (b) Representación de la estructura cristalina obtenida a partir del refinamiento.

Tabla 5. Parámetros cristalográficos obtenidos del refinamiento Rietveld de los datos de NPD a 300 K del $TbBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ usando el grupo espacial *Ibmm*.

Átomo	Sitio	x	y	z	B_{iso} (Å^2)	Ocupación
Tb/Ca	4a	0	0	0	0.4(2)	0.55(8)/0.45(8)
Ba	8h	-0.003(2)	0	0.6007(2)	0.6(1)	1
Ca/Tb	8h	-0.016(2)	0	0.6932(2)	0.8(2)	0.77(4)/0.23(4)
Fe (P)	8h	0.501(1)	0	0.04875(8)	0.83(3)	1
Fe (O)	8h	0.50	0	0.1523(1)	0.83(3)	1
Fe (T)	4e	0.552(1)	0	0.25	0.83(3)	1
O1	8g	0.25	0.25	0.0393(2)	0.75(3)	1
O2	8g	0.25	0.25	0.9623(2)	0.75(3)	1
O3	8g	0.25	0.25	0.1515(2)	0.75(3)	1
O4	8g	0.25	0.25	0.6582(2)	0.75(3)	1
O5	4d	0.628(2)	0.401(2)	0.25	0.75(3)	1
O6	8h	0.508(2)	0	0.0991(2)	0.75(3)	1
O7	8h	0.436(1)	0	0.2073(1)	0.75(3)	1
O8	8h	0.5	0	0	0.75(3)	0.01(2)

a = 5.54769(6) Å b = 5.50949(6) Å y c = 38.1917(4) Å
Rwp = 3.44 %, Rp = 4.42 %, Rexp = 2.17 %, R_B = 5.06 %, χ^2 = 4.14

En base al análisis estructural, el aspecto más importante que se puede remarcar es que la sustitución parcial (x = 0.6) en la posición *A* de Gd por Ca en el óxido tipo perovskita $Gd_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ tiene efectos similares, en términos estructurales, a la sustitución parcial en las posiciones B del Fe por Co ($Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$), ya que ambas sustituciones producen una modificación en la periodicidad de la superestructura desde $3a_p$ a $10a_p$. Estos compuestos se forman como resultado de la inserción de una lámina adicional de TR entre las capas de Ba donde se localiza la deficiencia aniónica, lo que permite establecer entornos de coordinación piramidales para el Fe (octaedros distorsionados y con vacantes aniónicas en el $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$, ya que la eliminación de oxígenos no es completa en este caso). Resulta cuanto menos curioso este hecho, ya que el mecanismo de transformación estructural en ambos casos parece considerablemente diferente; mientras que la estabilización de la

superestructura de periodicidad $10a_p$ a partir de la sustitución parcial de Fe por Co sin notables variaciones en el estado de oxidación (ambos muy cercanos a 3+ en el compuesto $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$) está conducida por la menor capacidad del Co para adoptar una coordinación tetraédrica; en el $Gd(Tb)Ba_2Ca_2Fe_5O_{13}$, la sustitución de Gd^{3+} por Ca^{2+} con un menor estado de oxidación parece ser la causa principal de la transformación. En este caso, el Ca^{2+} fuerza al compuesto a rebajar su contenido en oxígeno, lo que, a su vez, obliga a los átomos de Fe a modificar sus entornos de coordinación para mantener su estado de oxidación 3+ resultando en la superestructura obtenida. Sin embargo, aunque con la misma superestructura, la diferencia composicional entre los compuestos $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$[9] (pudiendo ser reformulado en base al orden catiónico como $Gd_2Ba_2CaFe_{3.5}Co_{1.5}O_{13.53}$) y $GdBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ se refleja claramente en algunos detalles estructurales. En primer lugar, la composición de todas las capas, excepto de las que contienen Ba, evidencian diferencias. En el caso del compuesto $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{1.4}Fe_{0.6}O_{5.41}$ ($Gd_2Ba_2CaFe_{3.5}Co_{1.5}O_{13.53}$), el análisis EELS revela la presencia de una lámina aislada conteniendo únicamente Gd y las otras dos capas consecutivas parecen presentar una composición similar en Gd y Ca. Por el contrario, el compuesto $GdBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ presenta Gd y Ca en las tres capas, siendo significativamente mayor el contenido en Ca que de Gd en las dos capas consecutivas. Por otro lado, que la formación de esta superestructura sea conducida por la habilidad de los cationes B para adoptar la coordinación tetraédrica o por su estado de oxidación juega un papel muy importante en la estequiometría de los compuestos. De esta manera, la sustitución cuasi-isovalente de Fe por Co para formar el compuesto $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Fe_{1.4}Co_{0.6}O_{5.41}$ ($Gd_2Ba_2CaFe_{3.5}Co_{1.5}O_{13.53}$) da lugar a un elevado grado de no estequiometría en los átomos de Fe contiguos a las capas aisladas de Gd para formar planos $(GdO)_x$ con hasta la mitad de posiciones de oxígeno no ocupadas, responsables de la elevada conductividad iónica y excelentes propiedades electroquímicas del compuesto. Por el contrario, el compuesto $Gd_{0.4}Ba_{0.8}Ca_{0.8}Fe_2O_{5.2}$ ($GdBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$) es estequiométrico con la poco común combinación de tres geometrías de coordinación para los átomos de Fe: tetraédrica, piramidal y octaédrica.

De hecho, la combinación de los tres poliedros de coordinación ha sido observada en otros óxidos como, por ejemplo, $Nd_2Ba_2Ca_2Fe_6O_{15}$[10], como resultado del orden laminar en *A*. Sin embargo, este óxido no es estable al aire y muy difícil de preparar como compuesto monofásico. Más recientemente, se ha detectado orden en nanodominios entre TR y Ba con la

misma combinación de entornos de coordinación en B en compuestos con fórmula $TR_{2-x}Ba_{3+x}Fe_{5-x}Co_xO_{15-\delta}$ (TR = Y, Pr, Nd, Sm y Gd)[11–14]. Por tanto, parece que una minuciosa selección de la relación entre TR, Ba y Ca en las posiciones *A* permite establecer nuevas superestructuras.

3.3. $TR_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ (TR = Gd y Tb)

3.3.1. SAED y HRTEM

Los diagramas de difracción de Rayos X de los compuestos de composición $TR_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ (RE = Gd, Tb) revelan considerables diferencias en los máximos de superestructura con respecto a las otras dos composiciones. Los análisis SAED y HRTEM en el compuesto $Gd_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ confirman una superestructura diferente y más compleja (**Figura 18**). El diagrama SAED de un cristal a lo largo del eje de zona $[001]_p$ muestra las reflexiones características de la perovskita cúbica junto con la dispersión difusa a lo largo de la dirección $[110]_p$, al igual que sucedía en el compuesto $GdBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$, asociada al orden intralaminar de la rotación de las cadenas de tetraedros FeO_4 en esa dirección. El diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[010]_p$ muestra nuevas reflexiones en $G_p \pm 1/8\ (001)_p^*$ sugiriendo la formación de una superestructura de la perovskita de orden 8 (con periodicidad $8a_p$) a lo largo de la dirección $[001]_p$, asociada, en principio, con un nuevo orden laminar de los cationes. No obstante, al analizar el diagrama SAED a lo largo del eje de zona $[1\text{-}10]_p$, se comprueba que la superestructura no presenta periodicidad $8a_p$, sino $16a_p$. De forma análoga a lo que ocurría en el compuesto $GdBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$, se observan dos reflexiones adicionales en $G_p \pm 1/2\ (111/8)_p^*$ y $G_p \pm 1/8\ (001)_p^*$, lo que sugiere que la superestructura se dobla y presenta orden 16 debido a extinciones sistemáticas 00l : l = 2n+1. A su vez, la imagen HRTEM a lo largo del eje de zona $[1\text{-}10]_p$ revela diferencias de contraste asociadas a esta periodicidad $16a_p$. La construcción de la red recíproca a partir de la combinación de los diagramas SAED a lo largo de los diferentes ejes de zona indican que la estructura cristalina del compuesto $Gd_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ consiste en una superestructura derivada de la estructura perovskita con celda unidad $\sqrt{2}a_p\ x\ \sqrt{2}b_p\ \ x\ 16c_p$. A partir de la red recíproca, se deducen las condiciones de reflexión hkl: h+k+l = 2n, h0l: h+l = 2n, 0kl: k,l = 2n, h00: h = 2n, 0k0: k = 2n y 00l: l = 2n que permiten los grupos *Ibm2* y *Ibmm*. Se elige, de nuevo, el grupo espacial más simétrico *Ibmm* para el refinamiento de la estructura.

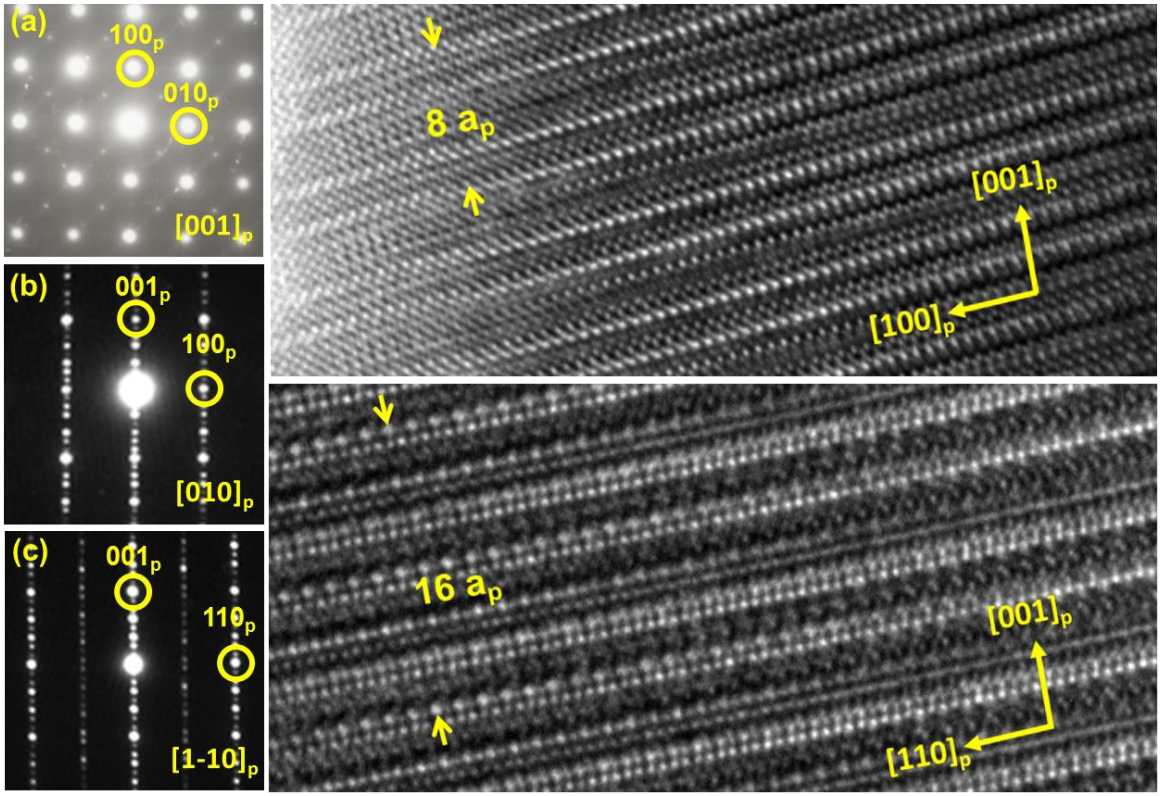

Figura 18. Diagramas SAED experimentales de cristales de $Gd_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ a lo largo de los ejes de zona (a) $[001]_p$, (b) $[010]_p$ y (c) $[1\text{-}10]_p$. Los diagramas se han indexado de acuerdo a la estructura de perovskita cúbica. (d) Imágenes HRTEM experimentales de un cristal a lo largo de los ejes de zona (d)$[010]_p$ y (e)$[1\text{-}10]_p$.

3.3.2. HAADF-STEM y ABF-STEM

Volviendo a la formulación inicial, $TR_{1.2-x}Ba_{1.2}Ca_{0.6+x}Fe_3O_{8-\delta}$, el óxido $Gd_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ (x = 0.3) presenta una composición intermedia entre $Gd_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ (x = 0) y $GdBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ (x = 0.6). Por esta razón, el nuevo orden catiónico de periodicidad 8 podría resultar de la combinación (3+5) de los órdenes catiónicos de los dos compuestos $Gd_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ y $GdBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$. En efecto, el análisis HAADF-STEM en combinación con el análisis EELS (**Figura 19**) de un cristal del compuesto $Gd_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ a lo largo del eje de zona $[010]_p$ revela el orden catiónico laminar de Gd, Ba y Ca en ocho capas diferentes que siguen la secuencia Ca/Gd-Ca/Gd-Ba-Gd/Ca-Ca/Gd-Ba-Gd/Ca-Ba-Ca/Gd, la cual, resulta, por tanto, de la intercalación de los bloques con periodicidad $3a_p$ y $5a_p$, separados por columnas de átomos de Fe con menor coordinación. De nuevo, existe un desorden parcial de Ca y Gd entre las dos capas consecutivas Ca/Gd y la lámina aislada Gd/Ca. Cabe destacar que las dos capas consecutivas Ca/Gd parecen presentar

una composición relativa ligeramente diferente de Gd y Ca siendo mayor el contenido en Gd en la lámina perteneciente al bloque de periodicidad $3a_p$ y menor su contenido en el bloque de periodicidad $5a_p$, en concordancia con los contenidos de Gd y Ca en estas capas para los compuestos $Gd_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ y $GdBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$.

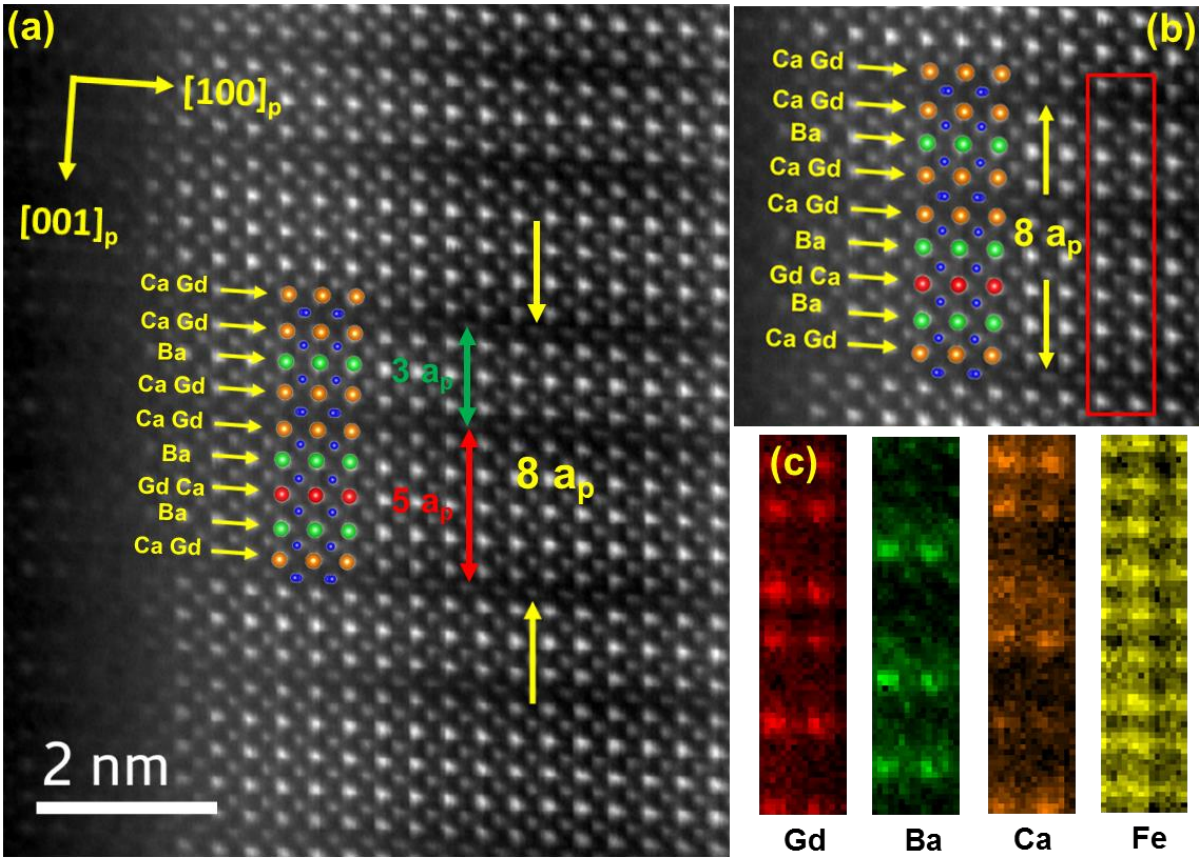

Figura 19. (a) y (b) Imágenes HAADF-STEM experimentales de un cristal de $Gd_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ a lo largo del eje de zona $[010]_p$. (c) Mapas de EELS dentro del área indicada en verde del cristal en (b).

Las columnas de átomos de Fe en menor coordinación vuelven a mostrar dos distancias Fe-Fe en la imagen HAADF-STEM a lo largo del eje de zona $[1\text{-}10]_p$ (**Figura 20**), cuya disposición es opuesta cada ocho capas doblando la celda unidad a lo largo de la dirección $[001]_p$ para obtener la periodicidad $16a_p$. Obsérvese que dentro de los bloques $3a_p$, las distancias Fe-Fe no se alternan, al igual que ocurría para el compuesto $Gd_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ y es a través del bloque $5a_p$ donde modifican su disposición (de manera análoga al compuesto $GdBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$).

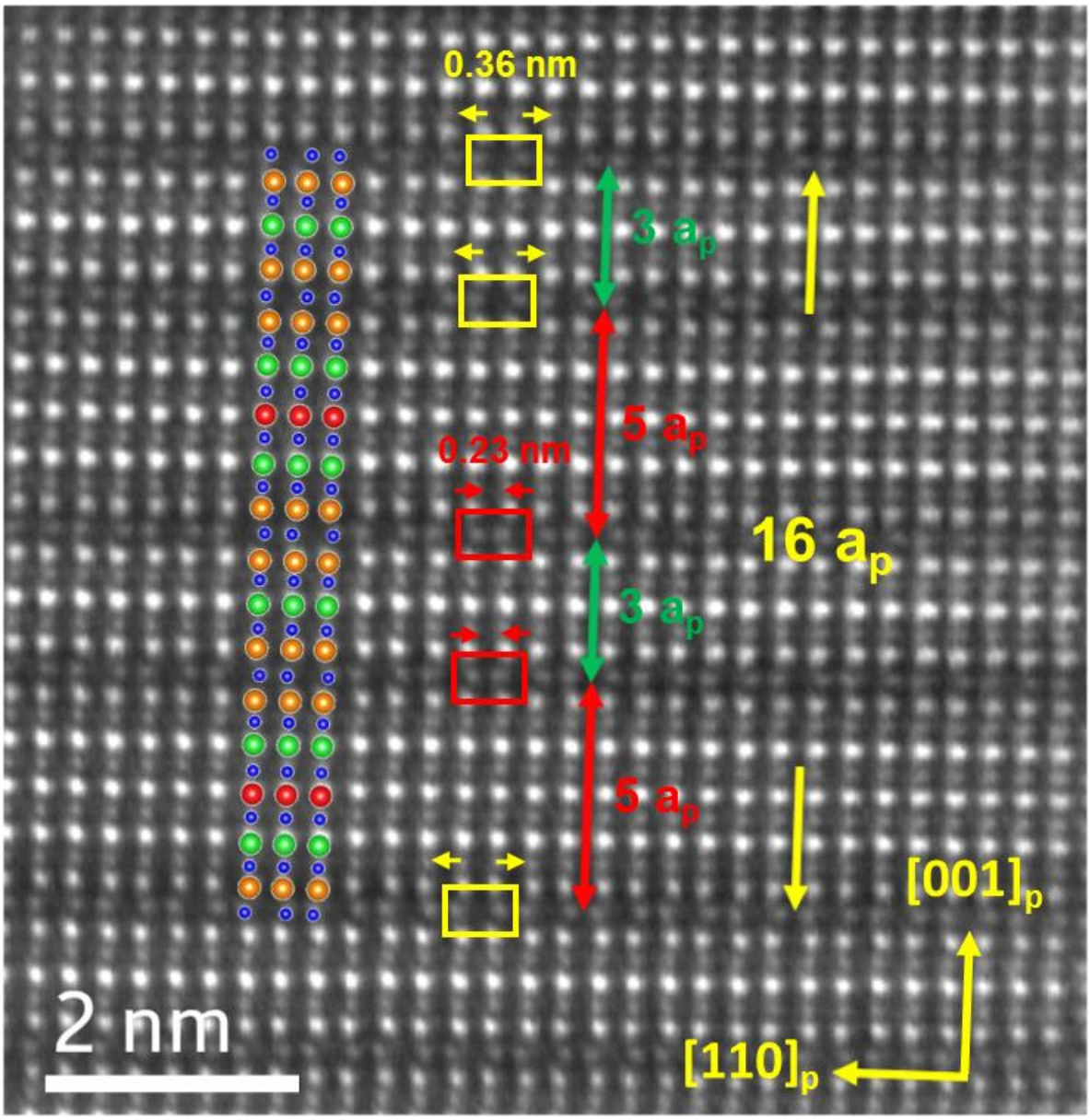

Figura 20. (a) Imagen HAADF-STEM experimentales de un cristal de $Gd_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ a lo largo del eje de zona $[1\text{-}10]_p$. Las columnas de átomos de Ca/Gd se indican en naranja, las de Ba en verde y las columnas de Gd/Ca se indican en rojo. Además se recuadran en rojo y amarillo las diferentes distancias Fe-Fe que se alternan para dar lugar a la modulación 16 a_p.

Los análisis de ABF-STEM confirman la intercalación de los bloques $3a_p$ y $5a_p$ no sólo cómo resultado del orden catiónico sino también del orden laminar de los poliedros de coordinación en torno al Fe. La combinación de las imágenes de ABF-STEM a lo largo de los ejes de zona $[1\text{-}10]_p$ y $[010]_p$ con sus correspondientes imágenes HAADF-STEM, incluidas en las **Figuras 21 y 22** respectivamente, revela la presencia de los tres entornos de coordinación diferentes alrededor de los átomos de Fe. A través de consideraciones análogas a las tenidas en cuenta en

los otros dos compuestos del sistema se deduce una coordinación tetraédrica para las columnas de átomos de Fe situadas entre las capas Ca/Gd, una coordinación octaédrica para las columnas entre las capas de Ba y de Gd/Ca y una coordinación piramidal para aquellas columnas de átomos de Fe contiguas a las capas aisladas de Gd/Ca. Por tanto, a partir del análisis ABF-STEM, se determina un orden laminar asociado al orden de los poliedros de coordinación alrededor del Fe con periodicidad 16 a_p en la secuencia T_I-O-O-T_I-O-P-P-O-T_D-O-O-T_D-O-P-P-O-T_I, resultado de la intercalación de los bloques con periodicidad 3a_p (T-O-O-T) y 5a_p (T-O-P-P-O-T).

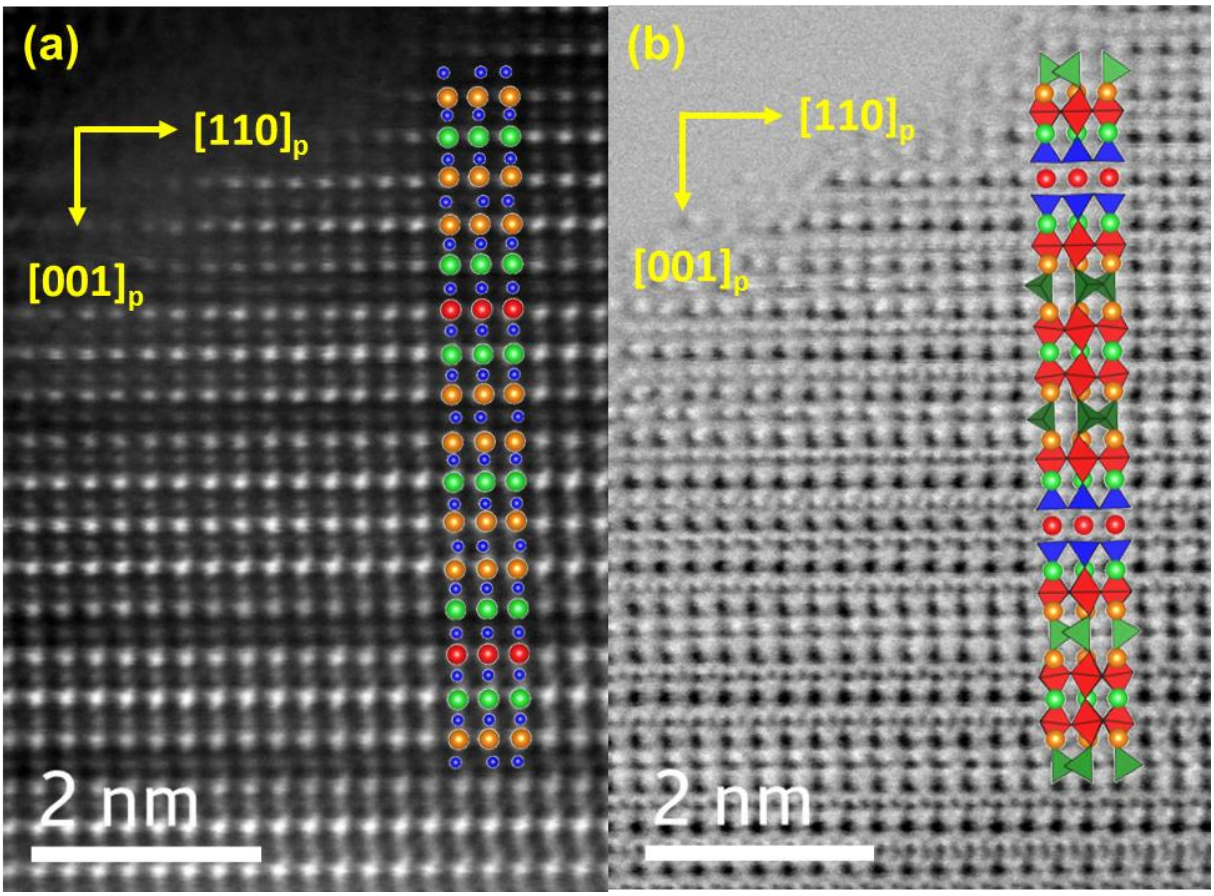

Figura 21. Imágenes (a) HAADF-STEM y (b) ABF-STEM complementarias de un cristal de $Gd_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ a lo largo del eje de zona $[1\text{-}10]_p$. En la imagen ABF-STEM las esferas verdes denotan las columnas de átomos de Ba, las esferas naranjas denotan las columnas conteniendo átomos de Ca y Gd, las esferas rojas las columnas de Gd y Ca conteniendo principalmente Gd y los poliedros verdes, rojos y azules representan las coordinaciones de oxígeno tetraédrica, octaédrica y piramidal de base cuadrada, respectivamente en torno a las columnas de átomos de Fe.

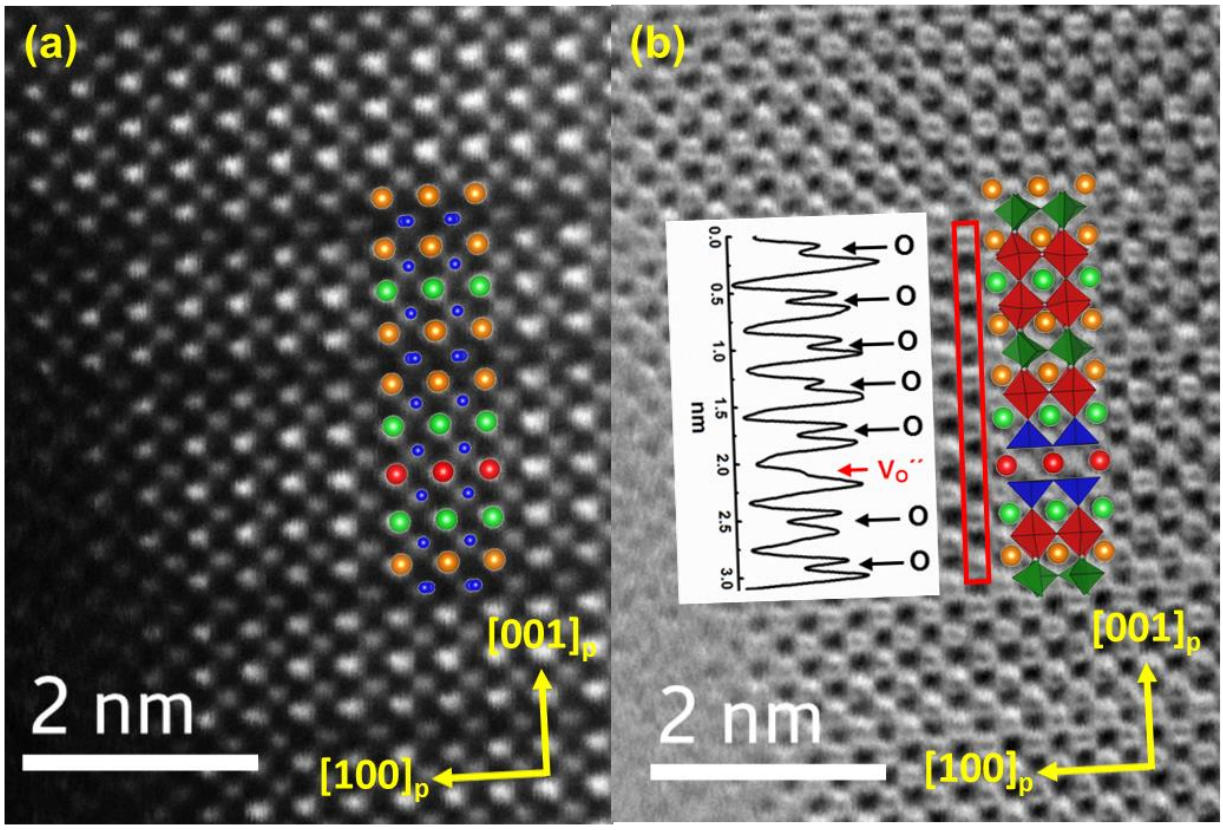

Figura 22. Imágenes (a) HAADF-STEM y (b) ABF-STEM complementarias de un cristal de $Gd_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ a lo largo del eje de zona $[010]_p$. En la imagen ABF-STEM las esferas verdes denotan las columnas de átomos de Ba, las esferas naranjas denotan las columnas conteniendo átomos de Gd y Ca, las esferas rojas las columnas de Gd y Ca conteniendo principalmente Gd y los poliedros verdes, rojos y azules denotan las coordinaciones de oxígeno tetraédrica, octaédrica y piramidal de base cuadrada, respectivamente en torno a las columnas de átomos de Fe. Se incluye también el perfil de intensidades a lo largo de la dirección $[001]_p$ sobre la columna de átomos recuadrada en rojo en (b).

3.3.3. Espectroscopia Mössbauer

El espectro Mössbauer a temperatura ambiente del compuesto $Gd_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ (**Figura 23**) revela el orden complejo de poliedros de coordinación en torno al Fe por medio del ajuste a tres componentes en la relación de áreas 2:4:2 (tetraedros:octaedros:pirámides de base cuadrada). La **Tabla 6** recoge los parámetros IS, QS y HF de cada una de las componentes. Los valores de IS y QS de 0.20(2) y 0.70(7) para la primera componente corresponden a Fe^{3+} en un entorno de coordinación tetraédrica mientras que aquellas componentes con IS y QS de 0.325(8) y -0.28(2), y 0.375(1) y -0.49(2) se asocian a coordinaciones octaédrica y piramidal para el Fe^{3+}, respectivamente. Al igual que en los otros dos compuestos del sistema, en este óxido los cationes de Fe^{3+} se encuentran ordenados magnéticamente.

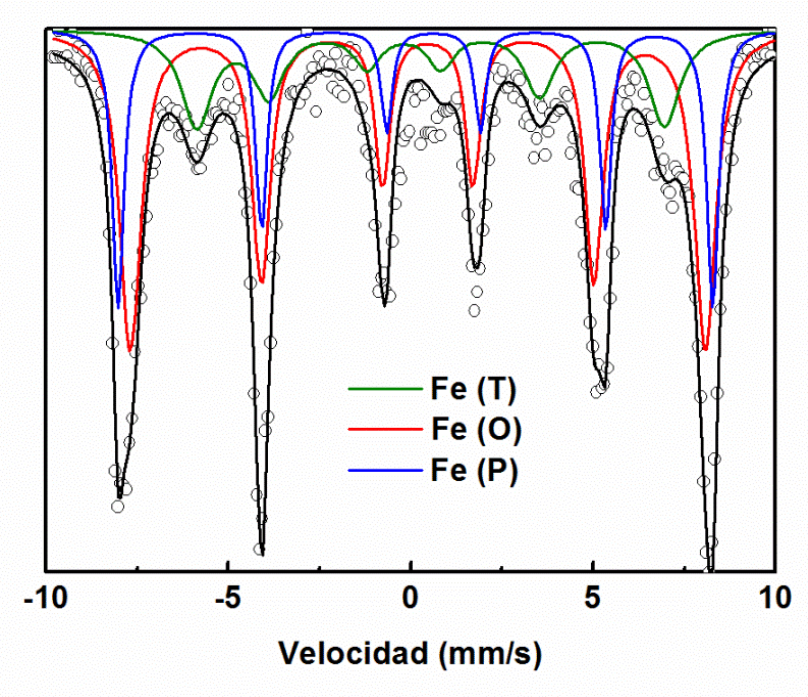

Figura 23. Espectro Mössbauer de $Gd_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ a 300 K Los puntos muestran los datos experimentales y las líneas definen los ajustes con funciones Lorenzianas. La línea verde indica la componente del hierro en sitios tetraédricos, la línea roja indica la componente para el hierro en sitios octaédricos y la línea azul indica la componente para el hierro en sitios piramidales. La línea negra indica la suma de todas las contribuciones.

Tabla 6. Parámetros IS, QS y HF obtenidos del ajuste del espectro Mössbauer a 300 K de $GdBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$

Componente	Relación de áreas	IS (mm/s)	QS (mm/s)	HF (T)
Fe (T)	2	0.20(4)	0.70(7)	39.9(3)
Fe (O)	4	0.325(8)	-0.28(2)	48.83(6)
Fe (P)	2	0.375(1)	-0.49(2)	50.57(6)

3.3.4. SXRD y NPD

Considerando el análisis de microscopía electrónica y el espectro Mössbauer, se ha refinado la estructura promedio del compuesto $Gd_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ a partir de los datos SXRD recogidos a 300 K Los resultados del refinamiento Rietveld obtenidos a partir de los datos de SXRD (**Figura 24**) confirman la celda unidad ortorrómbica $\sqrt{2}a_p\ x\ \sqrt{2}b_p\ \ x\ 16c_p$ con grupo espacial Imma. De nuevo, la gran cantidad de átomos a considerar en el modelo estructural (el

modelo estructural incluye 33 posiciones atómicas diferentes por celda unidad) impide un refinamiento adecuado de la subred aniónica.

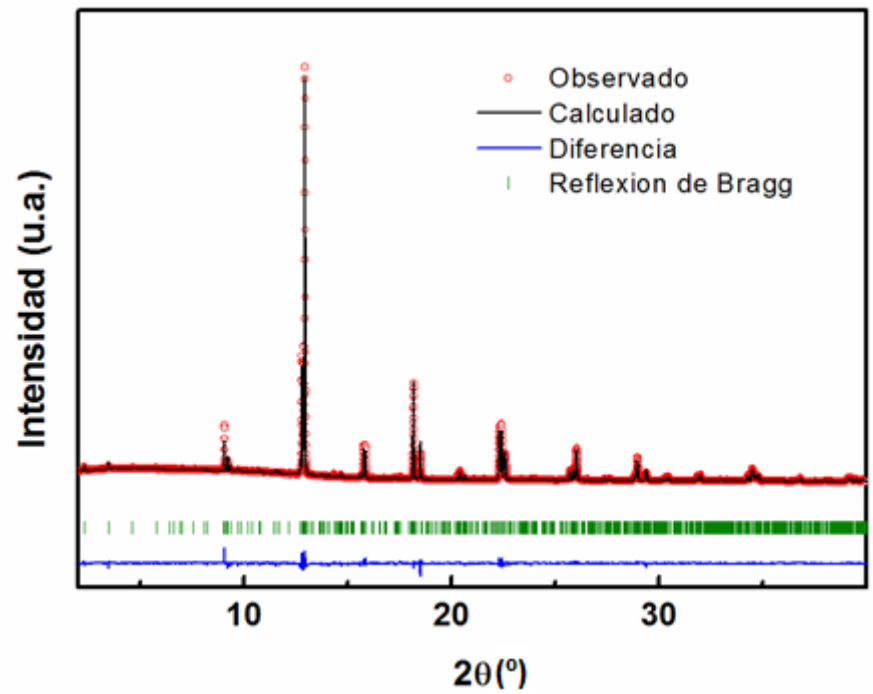

Figura 24. Diagrama de SXRD experimental y calculado a través del refinamiento Rietveld de la estructura cristalina del compuesto $Gd_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ a 300 K

Los datos de NPD del compuesto $Tb_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ recogidos a 300 K y 1000 K (**Figura 25**) han permitido un refinamiento completo dela estructura cristalina del compuesto. En la **Tabla 7** se recogen los detalles más importantes del refinamiento de la estructura nuclear a 300 K (se observan reflexiones asociadas con el orden magnético indicadas en la **Figura 25**) Nótese que, aunque las imágenes de HAADF-STEM en combinación con el análisis EELS parecen revelar diferencias de composición entre las dos capas consecutivas de Ca/TR, se ha considerado el mismo contenido en TR y Ca en las dos capas ya que los grados de libertad exceden el número de variables accesibles al refinamiento. Los buenos valores de ajuste del refinamiento Rietveld justifican el modelo estructural propuesto para la estructura promedio del compuesto $TR_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ (TR = Gd y Tb).

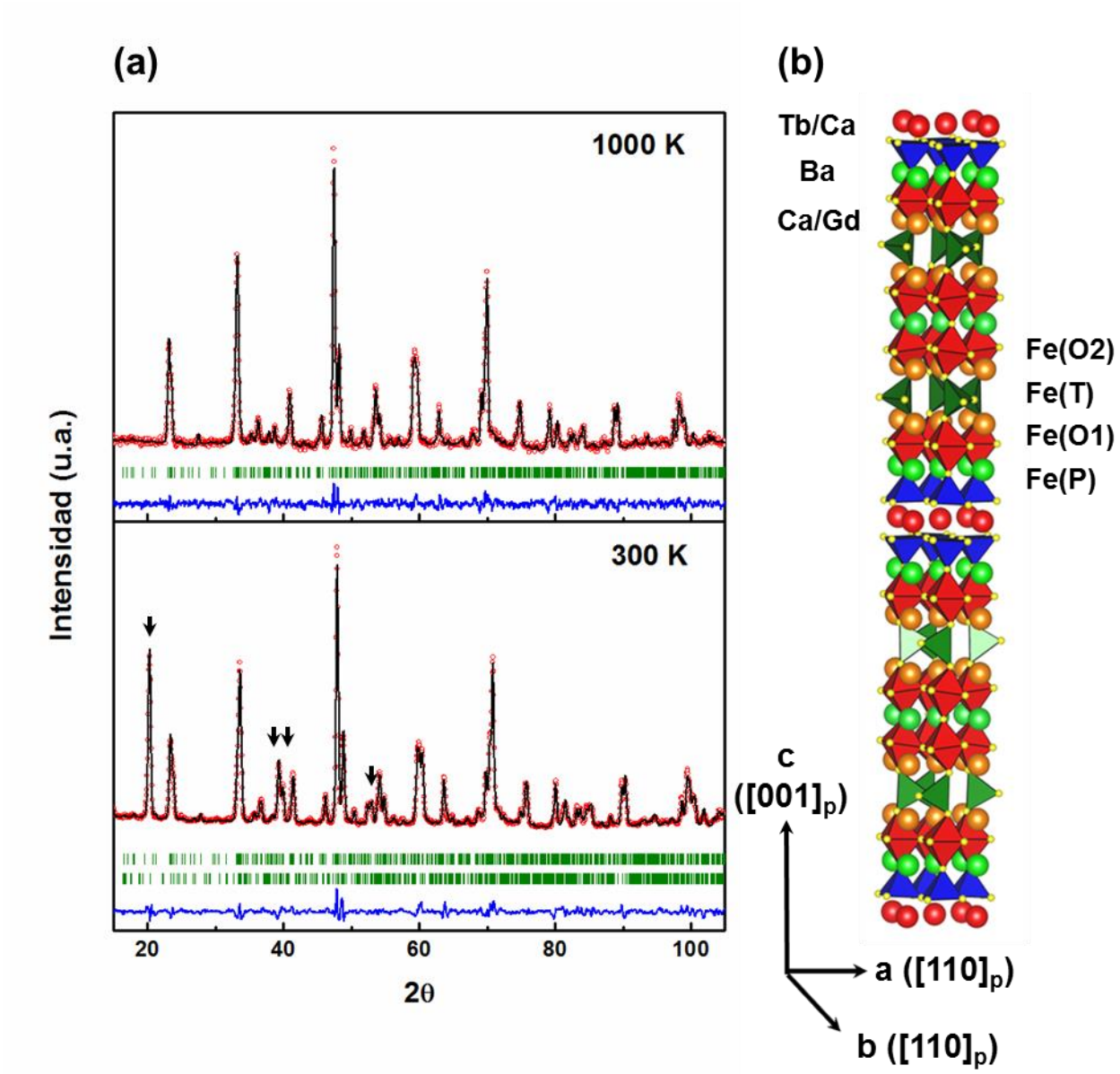

Figura 25. (a) Diagramas de NPD experimentales y calculados a través del refinamiento Rietveld de la estructura cristalina del compuesto $Tb_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ recogidos por debajo (300 K) y por encima (1000 K) de la transición magnética. Las flechas indican las reflexiones magnéticas. (b) Representación de la estructura cristalina nuclear obtenida a partir del refinamiento.

Tabla 7. Parámetros cristalográficos obtenidos del refinamiento Rietveld de los datos de NPD a 300 K del compuesto $Tb_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ usando el grupo espacial *Ibmm*.

Átomo	S. Wyckoff	x	y	z	B_{iso} (Å^2)	Ocupación
Tb/Ca	4a	0	0	0	0.75(3)	0.58(8)/0.42(8)
Ba1	8h	0.003(4)	0	0.064(2)	0.75(3)	1
Ba2	4e	-0.007(3)	0	0.25	0.75(3)	1
Ca/Tb1	8h	0.009(3)	0	0.1218(1)	0.75(3)	0.52(2)/0.47(2)
Ca/Tb2	8h	0.009(3)	0	0.1917(2)	0.75(3)	0.52(2)/0.47(2)
Fe (P)	8h	0.501(2)	0	0.0290(1)	0.70(2)	1
Fe (O1)	8h	0.501(2)	0	0.0945(1)	0.70(2)	1
Fe (T)	8h	0.546(1)	0	0.1546(1)	0.70(2)	1
Fe(O2)	8h	0.506(1)	0	0.2184(1)	0.70(2)	1
O1	8g	0.25	0.25	0.0244(2)	0.84(3)	1
O2	8g	0.25	0.25	0.9778(2)	0.84(3)	1
O3	8g	0.25	0.25	0.0943(2)	0.84(3)	1
O4	8g	0.25	0.25	0.9044(2)	0.84(3)	1
O5	8g	0.633(2)	0.377(2)	0.1539(2)	0.84(3)	1
O6	8g	0.25	0.25	0.2159(2)	0.84(3)	1
O7	8g	0.25	0.25	0.7880(2)	0.84(3)	1
O8	8h	0.523(2)	0	0.0622(2)	0.84(3)	1
O9	8h	0.436(1)	0	0.2073(1)	0.84(3)	1
O10	8h	0.504(2)	0	0.1290(1)	0.84(3)	1
O11	8h	0.420(2)	0	0.1819(2)	0.84(3)	1
O12	8h	0.524(4)	0	0.25	0.84(3)	1
O13	8h	0.5	0	0	0.84(3)	0.03(2)

a = 5.56907(8) Å , b = 5.52999(7) Å y c = 61.6701(9) Å
Rwp = 4.08 %, Rp = 5.15 %, Rexp = 2.02 %, R_B = 5.48 %, χ^2 = 6.51

Se comprueba así, que los compuestos $TR_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ (TR = Gd y Tb) presentan una superestructura de periodicidad 16 a_p con orden catiónico en la secuencia Ca/TR – Ca/TR –

Ba – Ca/TR – Ca/TR – Ba – TR/Ca – Ba – Ca/TR y de los entornos de coordinación en la secuencia T-O-O-T-O-P-P-O-T, ambas secuencias con periodicidad $8a_p$. Es, de nuevo, la alternancia en la disposición de los tetraedros (izquierda y derecha) a lo largo de la dirección de apilamiento la que dobla la superestructura a lo largo del eje c, los bloques se apilan de forma ordenada, 3 – 5 – 3 – 5 obteniendo así una nueva superestructura de periodicidad 16 a_p.

Por tanto, la estructura cristalina del compuesto $TR_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ (se formula como $A_8B_8O_{21}$) se puede describir como un intercrecimiento ordenado de las estructuras cristalinas de los compuestos $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ ($A_3B_3O_8$) y $TRBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ ($A_5B_5O_{13}$), a la vez que la composición de este nuevo compuesto es el resultado de la suma de las composiciones de ambos. En base a ello, se puede definir una nueva serie homóloga con fórmula general $A_{3m+5n}Fe_{3m+5n}O_{8m+13n}$ (A = TR, Ba y Ca) donde m y n corresponden con el número de bloques de periodicidad 3 y 5, respectivamente (**Figura 26**). Los términos (m,n) = (1,0) y (0,1) correspondientes a los compuestos $A_3B_3O_8$ y $A_5B_5O_{13}$ serían los extremos de la serie y el término (1,1) asociado al compuesto $A_8B_8O_{21}$ correspondería a la composición $A_8B_8O_{21}$. Por tanto, composiciones en la posición A intermedias a las aquí expuestas podrían dar lugar a superestructuras con órdenes más complejos asociados al apilamiento de bloques $3a_p$ y $5a_p$.

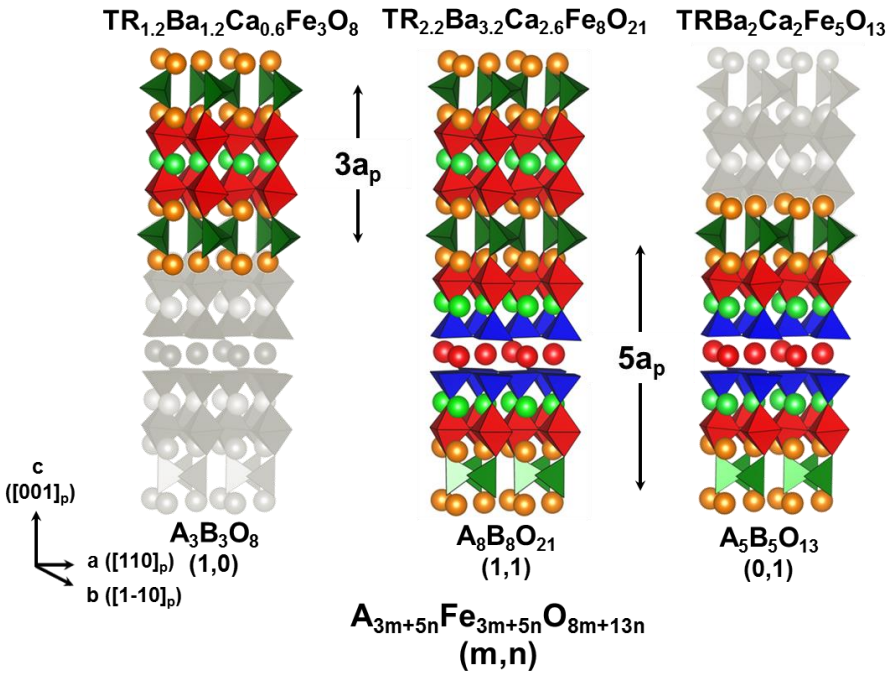

Figura 26. Representación de las estructuras cristalinas de los términos (m,n) = (1,0), (1,1) y (0,1) de la nueva serie homóloga $A_{3m+5n}B_{3m+5n}O_{8m+13n}$.

4. PROPIEDADES MAGNÉTICAS

4.1. Estructuras magnéticas

Los espectros Mössbauer y los datos de NPD, ambos, realizados a 300 K en los diferentes compuestos indican la existencia de un orden magnético para todos ellos por encima de la temperatura ambiente. La variación de la magnetización con el campo magnético aplicado *H* a 300 K (**Figura 27**) es lineal hasta 5 T y no presenta ni remanencia ni coercitividad, sugiriendo un ordenamiento antiferromagnético de los cationes Fe^{3+} (d^5, HS , S =5/2) dentro de la estructura. Merece la pena comentar que a 2 K los ciclos de imanación de los compuestos de Tb adquieren forma de ¨S¨ debido, presumiblemente, al acoplamiento ferromagnético de los espines de Tb^{3+}. La magnetización de saturación registrada tiene un valor comparable al alineamiento completo de los espines de Tb^{3+} (f^8 S = 3) en la dirección del campo por lo que el acoplamiento antiferromagnético del Fe^{3+} parece, en principio, inalterado.

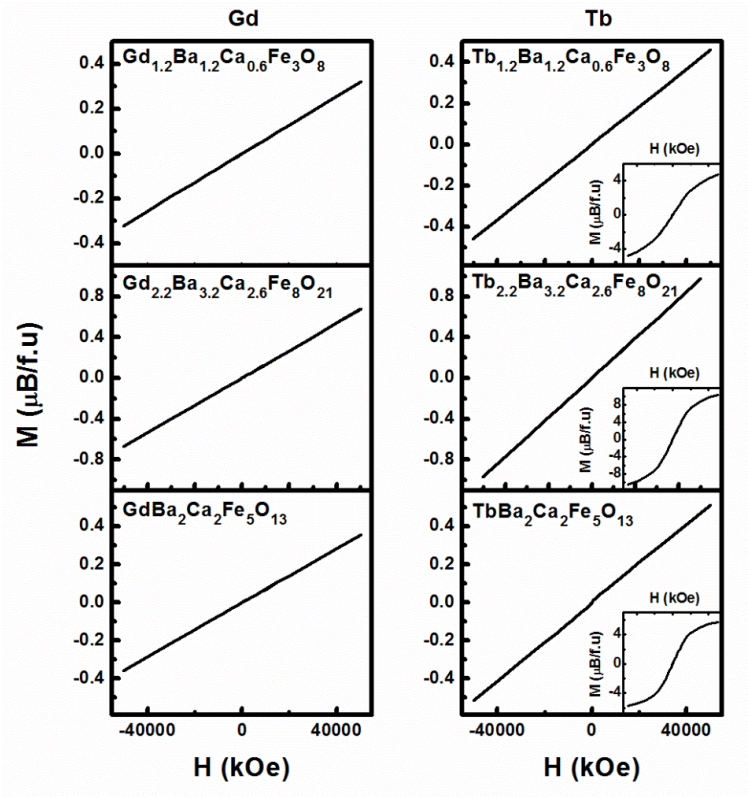

Figura 27. Ciclos de imanación M-H a 300 K de los compuestos $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$, $TR_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ y $TRBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ (TR = Gd y Tb) entre -50 y +50 kOe. En el caso de los compuestos de Tb se incluyen también los ciclos de imanación M-H a 2 K.

Se ha determinado la estructura magnética de los tres compuestos de Tb^{3+} a partir de los datos de NPD obtenidos a 300 K. En la **Figura 28** se recogen las estructuras magnéticas de cada uno de los compuestos.

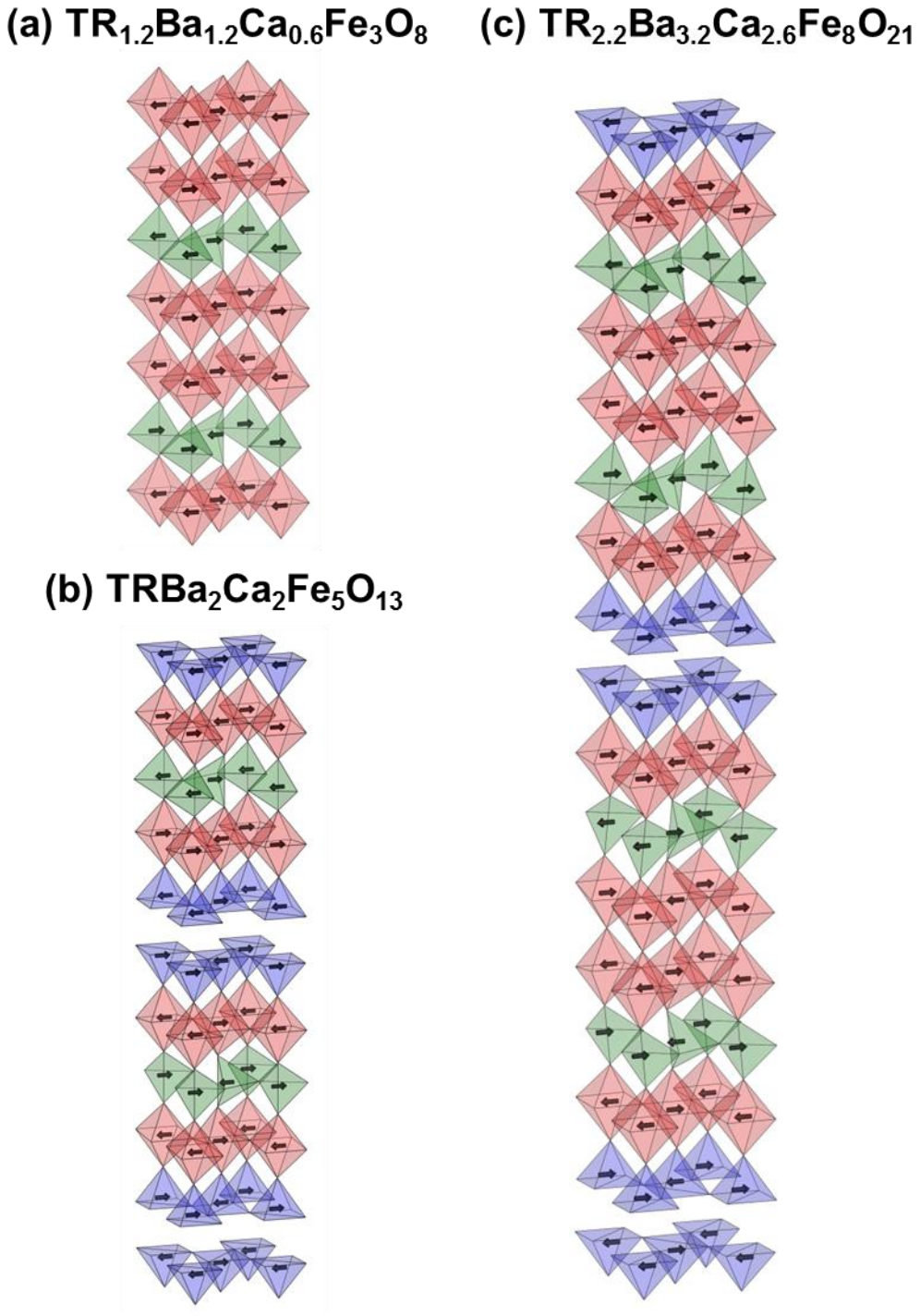

Figura 28. Estructuras magnéticas de los compuestos $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$, $TR_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ y $TRBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ (TR = Gd y Tb).

En el caso del compuesto $Tb_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$, las reflexiones magnéticas se pueden indexar utilizando un vector de propagación [0 0 1/2] que da lugar a una celda unidad $\sqrt{2}a_p\ x\ \sqrt{2}b_p\ x\ 6c_p$ y por tanto dobla el eje *c* con respecto a la estructura nuclear. La estructura magnética (**Figura 28a**) consiste en una red tridimensional de espines de los cationes de Fe^{3+} ordenados antiferromagnéticamente con orden tipo G y los espines apuntando en la dirección b. El orden antiferromagnético está únicamente asociado a las interacciones de superintercambio Fe^{3+} - O^{2-} - Fe^{3+} sin contribución de los cationes de tierra rara. A 300 K, a partir de los datos de NPD se determinan dos momentos magnéticos diferentes de 4.04(9) μB y 3.1(2) μB para los cationes Fe^{3+} en los sitios octaédrico y tetraédrico, respectivamente. En el caso del compuesto $TbBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$, las reflexiones magnéticas coinciden en las mismas posiciones que las reflexiones de Bragg en el diagrama de difracción de neutrones, por lo que se pueden indexar utilizando un vector de propagación [0 0 0]. Por tanto, las estructuras nuclear y magnética de este compuesto presentan, en este caso, celdas unidad con las mismas dimensiones. La estructura magnética adoptada (**Figura 28b**) también es tipo G con los espines, de nuevo, alineados a lo largo de la dirección b. Los valores de momento magnético para los cationes Fe^{3+} en coordinaciones tetraédrica, octaédrica y piramidal son 3.0(3), 3.8(2) y 3.9(2) μB, respectivamente; los cationes de Fe^{3+}en entorno tetraédrico muestran un momento magnético menor a los de los cationes Fe^{3+} en coordinaciones octaédrica y piramidal, ambos con valores similares. Por último, las reflexiones magnéticas en el diagrama de NPD a 300 K del óxido $Tb_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ se indexan utilizando el vector de propagación [010]. La estructura magnética obtenida a partir del refinamiento se recoge en la **Figura 28c** junto con las estructuras magnéticas de los otros dos compuestos. Ésta consiste, como en los compuestos anteriores, en un acoplamiento antiferromagnético de los espines en las tres direcciones del espacio, todos ellos alineados a lo largo de la dirección *b*. Los valores de momento magnético obtenidos para los cationes Fe^{3+} en coordinación, tetraédrica octaédrica y piramidal son 3.3(3), 4.0(2) y 4.2(3) μB, respectivamente, coincidentes con los obtenidos para los otros dos compuestos.

Los valores de momento magnético calculados a partir de los datos de difracción de neutrones coinciden con los valores determinados del campo hiperfino HF de las componentes en los espectros Mössbauer de los diferentes compuestos. Se observan mayores campos hiperfinos para momentos magnéticos más elevados. Estos resultados confirman que distintos entornos de coordinación del Fe^{3+} resultan en valores de momentos magnéticos diferentes debido a su

diferente grado de covalencia del enlace Fe-O. No obstante, no sólo la covalencia, sino también las fluctuaciones térmicas de espín a 300 K, justifican la reducción del momento magnético en comparación con el valor teórico de 5 μB para todos los cationes Fe^{3+} independientemente de su geometría. De hecho, en estos casos cationes Fe^{3+} en coordinación piramidal, a pesar de una mayor covalencia, presentan momentos magnéticos y campos hiperfinos mayores que los cationes Fe^{3+} con geometría octaédrica.

4.2. Temperatura de orden magnético

Con objeto de determinar la temperatura de transición magnética en los diferentes compuestos, se han recogido datos de susceptibilidad magnética entre 300 y 1000 K (**Figura 29**). Todos los compuestos presentan transiciones magnéticas anchas en las que se distinguen dos temperaturas diferentes asociadas a dos transiciones. Existe una primera transición (mejor visualizada en la inversa de la susceptibilidad) a una temperatura de ~ 910 K y ~ 850 K para los compuestos de Gd y Tb respectivamente, independientemente de su composición y su estructura cristalina. La segunda temperatura de transición se corresponde con el máximo en la susceptibilidad magnética, que sí presenta una dependencia estructural.

Para poder entender mejor este comportamiento magnético, se ha realizado el estudio comparativo entre la dependencia de los momentos magnéticos con la temperatura calculados a partir de los datos de NPD y los calculados a partir de los datos de susceptibilidad magnética en el compuesto $Tb_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ (**Figura 30**). La temperatura de orden magnético (~ 700 K) coincide con la temperatura a la que aparece el máximo de susceptibilidad, lo que indica que esta es la temperatura a la que se produce un orden antiferromagnético de largo alcance en toda la estructura, es decir, de forma tridimensional. Esta temperatura de transición corresponde, por tanto, a la temperatura de Néel (T_N). De esta manera, por encima de la T_N y hasta la temperatura en la que se observa la primera transición (~ 910 K para los compuestos de Gd y ~ 850 K para los compuestos de Tb) se mantiene una región de orden magnético de corto alcance relacionada con un alineamiento antiparalelo de los espines en regiones bidimensionales de la estructura 2D (de corto alcance) y que hemos denominado, por ello, como temperatura de orden magnético bidimensional (T_{2D}). Es de esperar que esas regiones de orden magnético bidimensional correspondan a los cationes Fe^{3+} en las capas de octaedros ya que presentan un número mayor caminos de superintercambio que los que se encuentran en tetraedros o pirámides de base cuadrada. De hecho, en los datos de difracción de neutrones se

visualiza el orden magnético 2D como una contrubición ancha en las reflexiones de orden magnético desde T_{2D} a T_N. La presencia de esta región de orden de corto alcance que hemos asociado a un orden magnético 2D no se restringe únicamente a estos compuestos sino que también ha sido observada en otros compuestos de Fe^{3+} como el Ca_2FeMnO_5[15] y otros de Ru^{5+} como el $RuSr_2GdCu_2O_8$[16], con estructuras derivadas de la perovskita y, curiosamente, un aspecto en común, el orden laminar de poliedros de coordinación en torno al metal de transición.

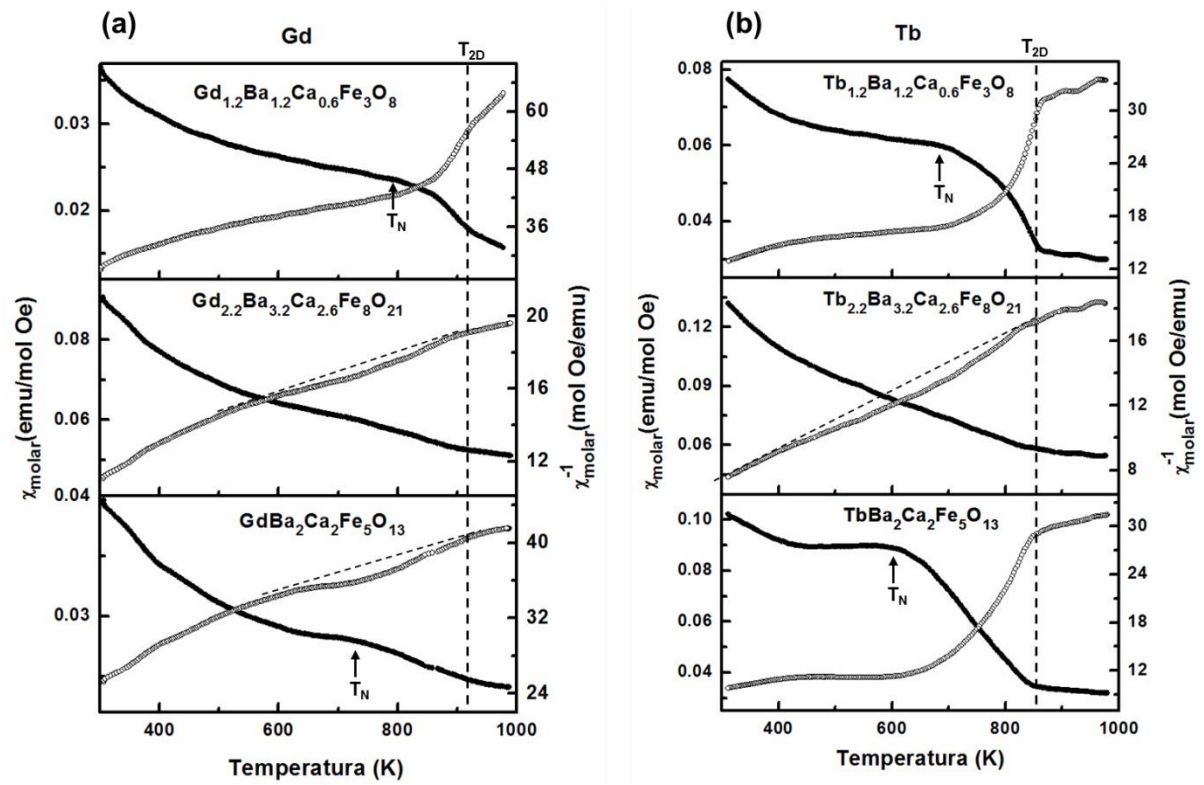

Figura 29. Curvas de susceptibilidad magnética y sus correspondientes inversas bajo un campo de 5 Oe de los tres pares de compuestos, de Gd (a) y de Tb (b), en el intervalo entre 300 y 1000 K. Con línea punteada se indica la temperatura de inicio del orden magnético 2D (T_{2D}) y con flechas se señalan las T_N. En $TR_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ (TR = Gd y Tb) y $GdBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$, se indica con otra línea punteada la desviación de la curva del comportamiento paramagnético.

Al observar las curvas de susceptibilidad magnética de todos los compuestos, llama la atención las diferencias significativas en la T_N con la diferente estructura cristalina. Así, la T_N a la que aparece el máximo de susceptibilidad para los compuestos $TRBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ (T_N ~ 700 K en compuesto de Gd y T_N ~ 625 K en compuesto de Tb) aumenta en los compuestos $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ (T_N ~ 790 K en compuesto de Gd y T_N ~ 700 K en el de Tb), presentando una región de orden magnético 2D más extensa. En el caso de los compuestos

$TR_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ (TR = Gd y Tb), resulta difícil apreciar el máximo de la susceptibilidad que permita predecir la temperatura a la cual se produce el orden magnético 3D. La curva obtenida refleja una transición muy ancha que se extiende en la región que engloba las transiciones de los dos compuestos anteriores.

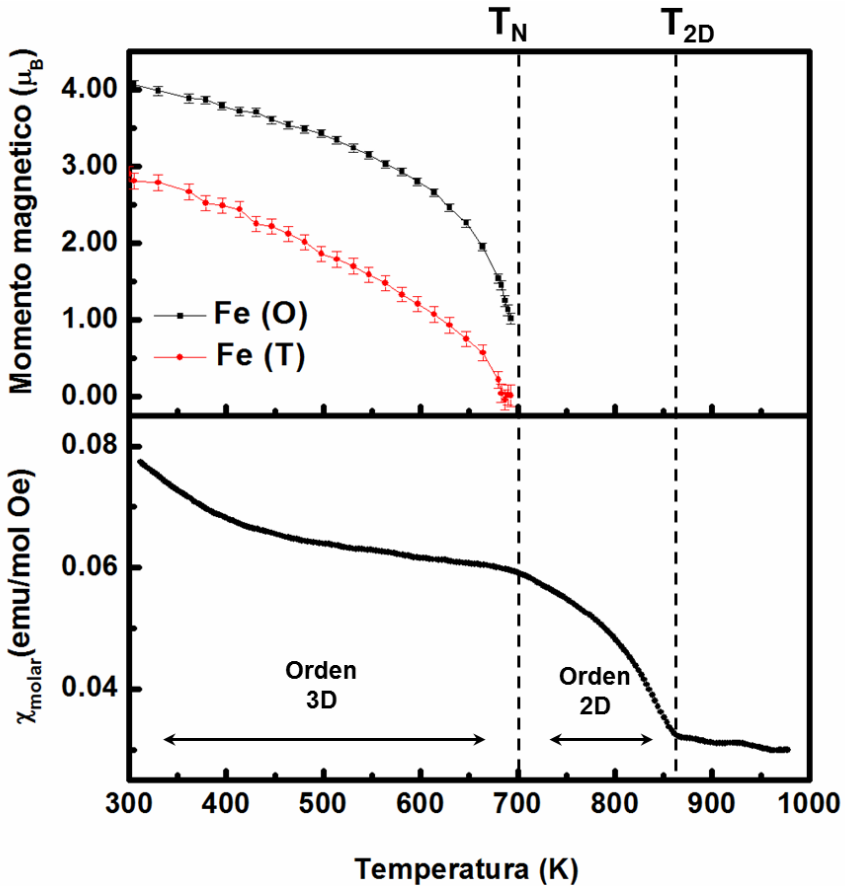

Figura 30. (a) Variación del momento magnético de los cationes Fe^{3+} con la temperatura en coordinaciones octaédrica (negro) y tetraédrica (rojo) en el compuesto $Tb_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$. Valores calculados a partir de los datos de NPD recogidos entre 300 y 1000 K. (b) Curva de susceptibilidad magnética del compuesto $Tb_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ entre 300 y 1000 K. Se indican las temperaturas T_N y T_{2D} con líneas punteadas que separan las regiones con orden magnético tri- y bidimensional, respectivamente.

Determinadas las estructuras magnética y cristalina, podemos deducir la fortaleza de las interacciones de superintercambio en cada uno de los compuestos teniendo en cuenta la diferente T_N observada para cada uno de ellos. Así, los compuestos $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$, con presencia de aniones O^{2-} en todos los planos, presentan un mayor número de caminos para que se produzcan interacciones de superintercambio, lo que justifica su mayor T_N. Por otro lado, en los compuestos $TRBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$, la ausencia de aniones O^{2-} en los planos Ca/TR

suprime las interacciones de superintercambio entre cationes Fe^{3+} en esa zona, lo que debilita el acoplamiento magnético y justifica la menor temperatura de orden de estas fases. Con respecto a la aparición de orden magnético tridmensional en el compuesto intermedio $TR_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ se pueden establecer dos supuestos al observar un máximo muy ancho en los datos de susceptibilidad registrados y teniendo en cuenta que los bloques con periodicidad $5a_p$ y $3a_p$ presentan diferentes T_{Ns}. Un primer escenario sería aquel en el que se establecieran regiones de orden magnético bidimensional hasta la temperatura de orden magnético de los bloques $5a_p$ debido a la competencia orden-desorden entre ambos bloques. Un segundo escenario, quizá más interesante, sería aquel en el que el compuesto presentara dos transiciones sucesivas; una primera transición asociada al orden magnético del bloque $3a_p$ y una segunda transición asociada al orden magnético global dentro de la subred de átomos de Fe. Ambos escenarios explican la anchura del máximo observado. Para resolverlo, se plantea como trabajo futuro recoger datos de NPD del $Tb_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ en el intervalo de temperaturas entre 850 y 550 K y estudiar la evolución de las reflexiones magnéticas.

5. PROPIEDADES ELÉCTRICAS

Se han investigado las propiedades eléctricas de los óxidos $Gd_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$, $Gd_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ y $GdBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$. La **Figura 31** recoge la dependencia de la conductividad eléctrica dc con la temperatura de los tres óxidos de Gd. Se observa un comportamiento semiconductor en los tres óxidos en el intervalo de temperaturas entre 300 y 1200 K relacionado, presumiblemente, con el orden antiferromagnético consecuencia de las interacciones de superintercambio Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}. Además, la variación de la conductividad eléctrica de estos óxidos revela dos tendencias en el intervalo de temperaturas estudiado con un cambio en la pendiente, que se relaciona con la transición magnética. Este cambio no puede relacionarse con una modificación el estado de oxidación de Fe ya que, de acuerdo con las medidas de difracción de neutrones a 1000 K, el contenido en oxígeno se mantiene constante en los tres óxidos.

No obstante, no se observa una transición eléctrica a una temperatura particular sino que el cambio de régimen se extiende en un margen de unos 150 K, que incluye las temperaturas de las dos transiciones observadas en los datos de susceptibilidad magnética. Esta íntima relación entre la conductividad electrónica y el comportamiento magnético se asocia al alineamiento de los espines vía superintercambio, el cual localiza los electrones. Este mismo

comportamiento se se ha observado también en otros compuestos de Fe^{3+} como por ejemplo $NdFeO_3$[17] $SrFe_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$[18], $Ca_2Fe_2O_5$[19], $Ca_2Fe_{2-x}Zn_xO_5$[20],o $Ca_{1-x}Sr_xFe_2O_{6-\delta}$[21].

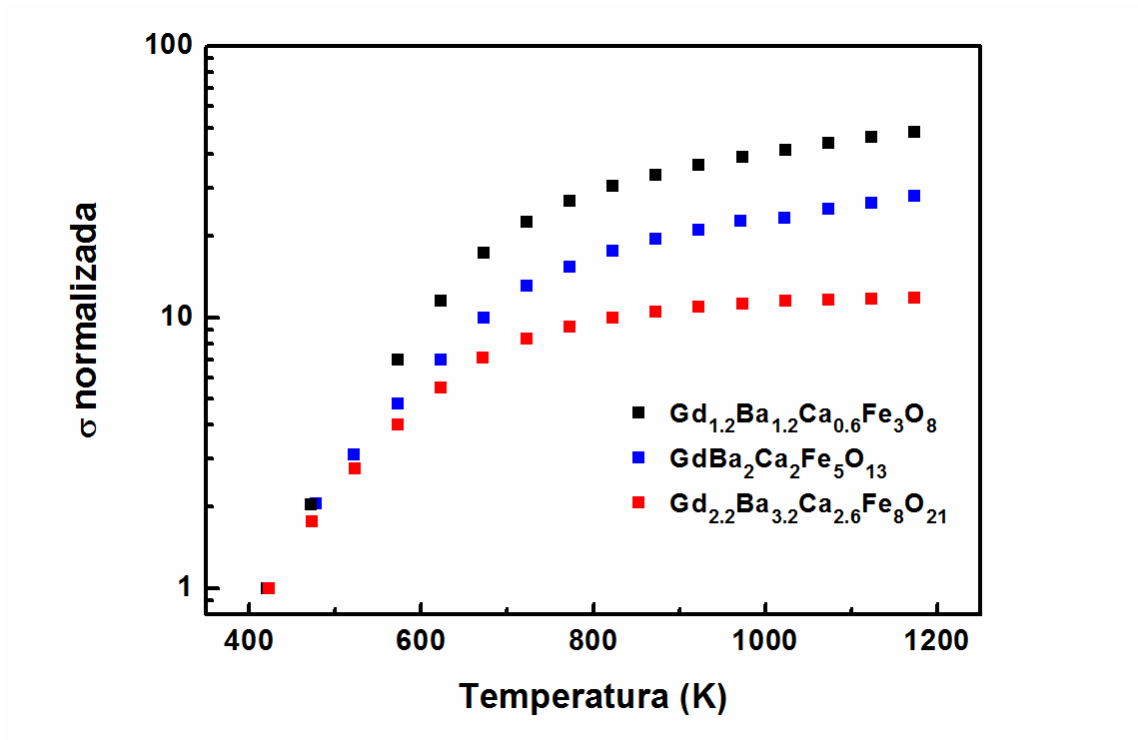

Figura 31. Variación de la conductividad eléctrica en función de la temperatura de los óxidos $Gd_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$, $Gd_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ y $GdBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$.

6. CONCLUSIONES

Este capítulo se ha centrado en el estudio de la influencia del orden estructural en las propiedades magnéticas y eléctricas de los sistemas de fórmula general $TR_{0.8-x}Ba_{0.8}Ca_{0.4+x}Fe_3O_{5+\delta}$ (TR = Gd y Tb). Se han sintetizado por el método cerámico varios óxidos tipo perovskita, de composición $TR_{0.8-x}Ba_{0.8}Ca_{0.4+x}Fe_3O_{5+\delta}$ (TR = Gd y Tb) con valores x = 0, 0.25 y 0.4, reformulados en base al orden catiónico y su contenido en oxígeno como $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$, $TR_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ y $TRBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$, respectivamente.

En la caso de los óxidos $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$, su estructura consiste en un orden laminar de los cationes en *A* con una secuencia de apilamiento de capas TR/Ca – TR/Ca – Ba – TR/Ca en combinación con orden laminar de los poliedros de coordinación de los cationes Fe^{3+} (tetraedros y octaedros) con secuencia de capas T-O-O-T para dar una celda unidad $\sqrt{2}a_p\ x\ \sqrt{2}b_p\ \ x\ 3c_p$.

Por otro lado, los compuestos $TRBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ presentan una superestructura con orden de los cationes A en la secuencia Ca/TR – Ca/TR – Ba – TR/Ca – Ba – Ca/TR y de los entornos de coordinación de los cationes Fe^{3+} (tetraedros, octaedros y pirámides de base cuadrada) en la secuencia T-O-P-P-O-T, ambos, con periodicidad 5 a_p. La alternancia en la disposición de los tetraedros a lo largo de la dirección de apilamiento da como resultado una celda unidad $\sqrt{2}a_p\ x\ \sqrt{2}b_p\ \ x\ 10c_p$.

La superestructura de los óxidos $TR_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$, con composición intermedia entre $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ y $TRBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$, se forma como resultado del intercrecimiento ordenado entre bloques de estos dos compuestos, es decir entre bloques con periodicidad $3a_p$ y $5a_p$. Así, los bloques de periodicidad $8a_p$ se forman como resultado del orden catiónico en la secuencia Ca/TR – Ca/TR – Ba – Ca/TR – Ca/TR – Ba – TR/Ca – Ba – Ca/TR y de los entornos de coordinación del Fe en la secuencia T-O-O-T-O-P-P-O-T. De nuevo, la alternancia de los tetraedros dobla la celda a lo largo del eje de apilamiento ($\sqrt{2}a_p\ x\ \sqrt{2}b_p\ \ x\ 16c_p$).

De esta manera, los tres compuestos, $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$, $TR_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ y $TRBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$, permiten establecer una nueva serie homóloga de fórmula general $A_{3m+5n}Fe_{3m+5n}O_{8m+13n}$ (A = TR, Ba y Ca) asociada al acoplamiento entre órdenes laminares de cationes en las posiciones A y de diferentes poliedros de coordinación en torno a los cationes Fe^{3+} en las posiciones B.

Las características bidimensionales de este tipo de óxidos tienen una marcada influencia sobre sus propiedades magnéticas. En su evolución con la temperatura, estos óxidos debido, presumiblemente, al orden laminar de los diferentes poliedros de coordinación en torno a los cationes Fe^{3+}, presentan dos regiones de orden magnético, una de orden en regiones bidimensionales dentro de la estructura (presumiblemente, de las capas octaédricas) cuya temperatura de inicio (T_{2D}) es coincidente para los diferentes óxidos y otra de orden antiferromagnético tridimensional cuya temperatura de Néel (T_N) es diferente para cada uno de ellos y dependiente del apilamiento de los poliedros. De esta manera, la modificación controlada del apilamiento de los diferentes poliedros de coordinación del Fe que da lugar a la formación de estas tres superestructuras ha permitido profundizar en la relación entre la estructura cristalina y las propiedades magnéticas del sistema. Además de la esperable

variación de las dimensiones en la estructura magnética dependiendo de la superestructura nuclear, hemos comprobado una diferente fortaleza de las interacciones de superintercambio en función del tipo de apilamiento laminar de los poliedros de los cationes Fe^{3+} en cada una de las superestructuras. Se observa una T_N mayor para los compuestos $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ que para los compuestos $TRBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ con una situación realmente compleja en los compuestos intermedios $TR_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$. Así, la presencia de capas conteniendo principalmente TR, donde se localiza la deficiencia aniónica (cuando no están completamente vacías), no sólo eleva la difusión de oxígeno en esos planos cómo veíamos en el **Capítulo 4**, sino que también debilita las interacciones de superintercambio reduciendo la T_N. Acompañando este comportamiento magnético, se observan transiciones en el transporte electrónico en el mismo intervalo de temperaturas como consecuencia de la localización electrónica resultado de las interacciones de superintercambio.

Estos resultados abren nuevas perspectivas en la multifuncionalidad de las perovskitas. De hecho, los óxidos $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ (TR = Gd y Tb), antiferromagnéticos por encima de la temperatura ambiente, son los primeros materiales multiferroicos antiferromagnéticos al presentar el grupo espacial polar $Pb2_1m$, como veremos en el capítulo siguiente.

7. CONCLUSIONS

This Chapter focuses on the influence of the structural ordering over the magnetic and electrical properties of the system with general formula $RE_{0.8-x}Ba_{0.8}Ca_{0.4+x}Fe_3O_{5+\delta}$ (RE = Gd y Tb). We have achieved the synthesis of three different members of the system with compositions corresponding to x = 0, 0.25 and 0.4, which can be rewritten attending to their cationic ordering and oxygen content as $RE_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$, $RE_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ y $REBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$, respectively.

The crystal structure of the oxides with formula $RE_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$, consists of layered-type ordering of the A cations in the stacking sequence of RE/Ca – RE/Ca – Ba – RE/Ca in combination with the ordering of the FeO_4-tetrahedra (T) and FeO_6-octahedra (O) in the sequence T-O-O-T giving a $\sqrt{2}a_p\ x\ \sqrt{2}b_p\ \ x\ 3c_p$ unit cell.

On the other hand, the compounds $TRBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ exhibit a complex superstructure with A-cation layered-type ordering in the sequence Ca/RE – Ca/RE – Ba – RE/Ca – Ba – Ca/RE and the ordering of the FeO_4-tetrahedra (T), FeO_6-octahedra (O) and FeO_5-square based pyramids

in the sequence T-O-P-P-O-T, both of them, with $5a_p$ periodicity. The alternation of the tetrahedral arrangements along the stacking axis leads to a $\sqrt{2}a_p\ x\ \sqrt{2}b_p\ \ x\ 10c_p$ unit cell.

Finally, the superstructure of the $RE_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$, oxides with intermediate composition between $RE_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ and $REBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$, consists of the intergrowth between blocks of the latter compounds, namely the 3 a_p and $5a_p$ periodicity blocks. Thus, the new $8a_p$ periodicity blocks are built by the interplay between the A-cation layered ordering in the sequence Ca/RE – Ca/RE – Ba – Ca/RE – Ca/RE – Ba – RE/Ca – Ba – Ca/RE and the layered-ordering of the coordination polyhedra around the Fe^{3+} cations in the sequence T-O-O-T-O-P-P-O-T. Again, the alternation in the tetrahedral arrangement doubles the unit cell along the stacking direction ($\sqrt{2}a_p\ x\ \sqrt{2}b_p\ \ x\ 16c_p$).

Therefore, these three oxides, $RE_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$, $RE_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ and $REBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$, allow to formulate a new homologous series, $A_{3m+5n}Fe_{3m+5n}O_{8m+13n}$ (A = RE, Ba and Ca), based in the coupling between the A cation and the Fe^{3+}-coordination polyhedra orderings.

The 2D characteristics of this kind of oxides have an astonishing influence over the magnetic properties. Evolving with temperature, these oxides due to, presumably, the layered ordering of the different coordination polyhedra, exhibit two magnetic ordering regions: one associated to 2D with a similar starting temperature (T_{2D}) for the different oxides and other 3D-antiferromagnetic ordering with a Néel temperature (T_N) different for each oxide and dependent of the polyhedra stacking. Thus, a controlled tuning of the different stacking sequences of the Fe^{3+}-coordination polyhedra, giving place to the formation of these three superstructures has shed light on the structure-magnetic properties relations of the present system. In addition to the expected modification of the magnetic structure dimensions depending on the nuclear crystal superstructure, we have proved the different strength of the superexchange interactions as a function of the layered stacking of the coordination polyhedra of the Fe^{3+} cations in the B positions. In this sense, we have observed a higher T_N for $RE_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ than for $REBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ and a complex behavior of the intermediate compounds $RE_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_2$. Thus, the presence of layers where the anionic deficiency is localized (or completely empty), not only enhances the oxide-ion diffusion as we have shown in the **Chapter 4**, but also weaken the superexchange interactions depressing the T_N.

Accompanying this magnetic transitions, we have observed electrical transitions in the same temperature ranges as a consequence of the electronic localization resulting from the superexchange interactions.

As we will be thoroughly discussed in the following chapter, these results offer new perspectives in the multifunctionality of perovskites. In fact, oxides with formula $RE_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ (TR = Gd and Tb), with antiferromagnetic ordering well above room temperature, could be the first materials of a new class of multoferroics because of their polar space group $Pb2_1m$.

8. REFERENCIAS

1. Kramers, H. A. L'interaction Entre les Atomes Magnétogènes dans un Cristal Paramagnétique. *Physica* **1,** 182-192 (1934).

2. Anderson, P. W. Antiferromagnetism. Theory of superexchange interaction. *Phys. Rev.* **79,** 350 (1950).

3. Gilleo, M. A. Superexchange interaction energy for Fe^{3+}-O^{2-}- Fe^{3+} linkages. *Phys. Rev.* **109,** 777(1958).

4. Tilley, R.J.D. Perovskites: Structure–Property Relationships *MRS Bull.* **42,** 325 (2017).

5. Karen, P., Suard, E. & Fauth, F. Crystal structure of stoichiometric $YBa_2Fe_3O_8$. *Inorg. Chem.* **44**, 8170–8172 (2005).

6. Hudspeth, J. M., Goossens, D. J., Studer, A. J., Withers, R. L. & Norén, L. The crystal and magnetic structures of $LaCa_2Fe_3O_8$ and $NdCa_2Fe_3O_8$. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, (2009).

7. Allix, M., Battle, P. D., Frampton, P. P. C., Rosseinsky, M. J. & Ruiz-Bustos, R. Composition dependence of the structural chemistry and magnetism of $Ca_{2.5}Sr_{0.5}(Ga,Co)_{1+x}Mn_{2-x}O_8$. *J. Solid State Chem.* **179,** 775-792 (2006).

8. D'Hondt, H. *et al.* Tetrahedral chain order in the $Sr_2Fe_2O_5$ brownmillerite. *Chem. Mater.* **20,** 7188-7194 (2008).

9. Martínez de Irujo-Labalde, X., Muñoz-Gil, D., Urones-Garrote, E., Ávila-Brande, D. &

García-Martín, S. Complex modulation of the crystal structure of a layered perovskite. A promising solid-oxide-fuel-cell cathode. *J. Mater. Chem. A* **4**, 10241–10247 (2016).

10. Tenailleau, C. *et al.* Modular construction of oxide structures - Compositional control of transition metal coordination environments. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 7570–7583 (2008).

11. Volkova, N. E. *et al.* Nanoscale Ordering in Oxygen Deficient Quintuple Perovskite Sm 2 ‑. (2014).

12. Kundu, A. K. *et al.* Coherent intergrowth of simple cubic and quintuple tetragonal perovskites in the system $Nd_{2-\varepsilon}Ba_{3+\varepsilon}(Fe,Co)_5O_{15-\delta}$. *J. Solid State Chem.* **231**, 36–41 (2015).

13. Kundu, A. K. *et al.* Quintuple perovskites $Ln_2Ba_3Fe_{5-x}Co_xO_{15-\delta}$ (Ln = Sm, Eu): nanoscale ordering and unconventional magnetism. *J. Mater. Chem. C* **3,** 5398-5405 (2015).

14. Volkova, N. E. *et al.* Structure and properties of layered perovskites $Ba_{1-x}Ln_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$ (Ln = Pr, Sm, Gd). *J. Alloys Compd.* **784,** 1297-1302 (2019).

15. Ramezanipour, F., Cowie, B., Derakhshan, S., Greedan, J. E. & Cranswick, L. M. D. Crystal and magnetic structures of the brownmillerite compound $Ca_2Fe_{1.039(8)}Mn_{0.962(8)}O_5$. *J. Solid State Chem.* **182**, 153–159 (2009).

16. Butera, A., Fainstein, A., Winkler, E. & Tallon, J. Ferromagnetic correlations and mixed Ru valence in the magnetic superconductor $RuSr_2(Eu, Gd)Cu_2O_8$. *Phys. Rev. B* **63,** 054442 (2001).

17. Yo, C. H., Jung, I. Y., Ryu, K. H., Ryu, K. S. & Choy, J. H. A Study of the Nonstoichiometry and Physical-Properties of the Perovskite $Nd_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$ System. *J. Solid State Chem.* **114**, 265–270 (1995).

18. Shaula, A. L. *et al.* Defect formation and transport in $SrFe_{1-x}Al_xO_{3-\delta}$. *Ionics* **10,** 378-384 (2004).

19. Shaula, A. L. *et al.* Ionic conductivity of brownmillerite-type calcium ferrite under

oxidizing conditions. *Solid State Ionics* **177**, 2923–2930 (2006).

20. Asenath-Smith, E., Misture, S. T. & Edwards, D. D. Structural behavior and thermoelectric properties of the brownmillerite system $Ca_2(Zn_xFe_{2-x})O_5$. *J. Solid State Chem.* **184,** 2167-2177 (2011).

21. Hona, R. K., Huq, A., Mulmi, S. & Ramezanipour, F. Transformation of Structure, Electrical Conductivity, and Magnetism in $AA'Fe_2O_{6-\delta}$, A = Sr, Ca and A′ = Sr. *Inorg. Chem.* **56,** 9716-9724(2017).

VII. Resultados y discusión

Efecto del orden estructural sobre las propiedades multiferroicas de los sistemas:

$TR_{0.8-x}Ba_{0.8}Ca_{0.4+x}Fe_2O_{5+\delta}$ (TR = Gd y Tb)

1. INTRODUCCIÓN

El orden laminar de los cationes *A* acoplado con determinadas secuencias de poliedros de coordinación alrededor de los cationes *B* en óxidos con estructura derivada del tipo perovskita, puede generar estructuras polares. En el caso de perovskitas de Fe^{3+} con orden magnético, la combinación de ambos aspectos puede dar lugar a interesantes propiedades multiferroicas magnetoeléctricas.

En principio, el comportamiento multiferroico en compuestos tipo perovskita no es trivial, ya que la ferroelectricidad y el magnetismo parecen, conceptualmente, excluirse mutuamente. A pesar de ello, se han descubierto diferentes formas de combinar el magnetismo y la ferroelectricidad en perovskitas, como por ejemplo en el $BiFeO_3$, en el cual se establece un orden ferromagnético asociado con el Fe^{3+} a la vez que el par inerte en el Bi^{3+} es el responsable del comportamiento ferroeléctrico[1–5].

Aunque el ferromagnetismo es el orden magnético típico en perovskitas multiferroicas, la combinación entre ferroelectricidad y antiferromagnetismo también se considera una forma multiferroica[6] si bien, hasta el momento, únicamente ha sido predicha teóricamente en los compuestos $BaMnO_3$[7] e $YCaFe_2O_5F$[8]. En estos casos, la ferroelectricidad se induce a través de rutas no convencionales para eliminar el centro de inversión. Esto es lo que se denomina *multiferroismo inducido geométricamente*. Por ejemplo, el orden laminar de diferentes cationes A acoplado con ciertos sistemas de inclinación de octaedros en la subred aniónica puede dar lugar a perovskitas polares no centrosimétricas[9]. De esta manera, se ha observado que el orden entre La e Y en la superred $LaFeO_3/YFeO_3$ elimina la simetría de inversión produciendo una respuesta piezoelétrica[10]. La diferente magnitud del desplazamiento de La e Y en direcciones opuestas elimina la simetría de inversión y crea una polarización total (P_t) perpendicular a la dirección de apilamiento (**Figura 1a**).

Otra manera de eliminar la simetría de inversión radica en el desplazamiento de los átomos B de su posición centrosimétrica asociado con el orden de "vacantes aniónicas", en realidad con el orden de diferentes entornos de coordinación alrededor del átomo B en determinadas direcciones (**Figura 1b**). Por ejemplo, la superred $(LaFeO_3)_2$ / $(SrFeO_3)_1$ exhibe regiones polares en determinadas zonas como consecuencia del desplazamiento de los átomos de Fe a lo largo de la dirección de orden[11].

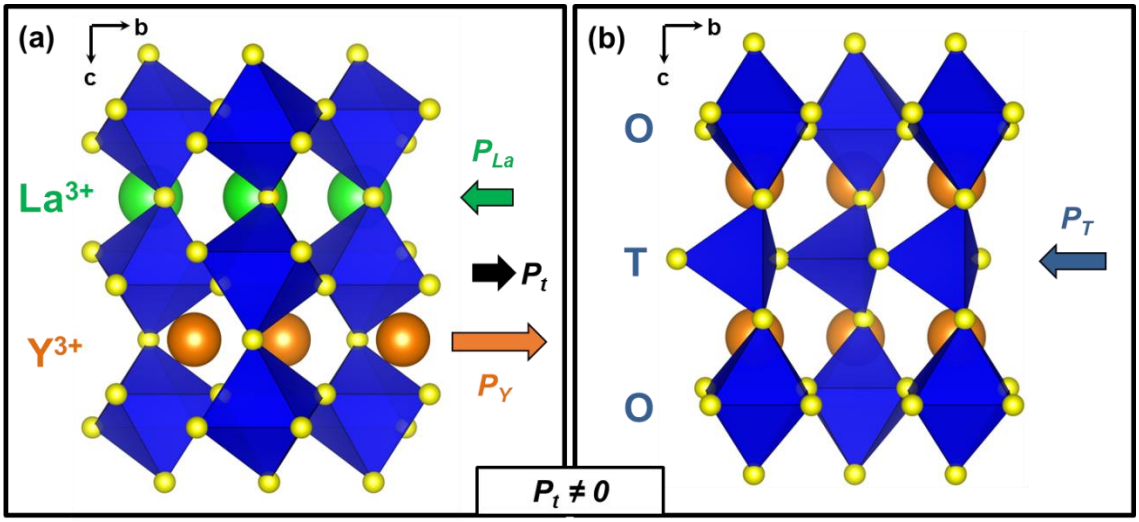

Figura 1. Diferentes mecanismos de polarización inducida geométricamente. (a) Polarización inducida por el orden de los cationes *A*. Representación de la región de la estructura donde se produce la unión entre los bloques $YFeO_3$ y $LaFeO_3$ de la superred $[(YFeO_3)_5/(LaFeO_3)_{40}]$. Las flechas indican la polarización P debida al desplazamiento de los átomos de La^{3+} (representados en verde) y, de los átomos de Y^{3+} (en naranja) a lo largo del eje c y la flecha en negro indica la polarización total (P_t). La longitud de las flechas es aproximadamente proporcional a P. (b) Polarización inducida por la presencia de diferentes entornos de coordinación. Representación de una región de la estructura de la superred $(LaFeO_3)_2$ / $(SrFeO_3)_1$ donde existen vacantes aniónicas ordenadas creando entornos tetraédricos. La polarización en esta región se representa con una flecha azul.

Una estrategia relativamente reciente de construcción de estructuras polares consiste en la combinación de ambos efectos de orden, el orden de los cationes *A* con el orden de los diferentes poliedros de coordinación de B. Este tipo de estructuras polares se ha demostrado en las superredes $SrFeO_{2.5}$/ $CaFeO_{2.5}$[12]. Sin embargo, hasta la fecha, no se ha propuesto ningún sistema fuera del campo de las láminas delgadas con estas características. Además, en ninguno de estos óxidos se han evaluado sus propiedades magnéticas, aspecto que les conferiría una nueva dimensión, al ser los primeros ejemplos de la eventualmente nueva clase de materiales multiferroicos antiferromagnéticos y ferroeléctricos ya que como se ha mencionado anteriormente, la estabilización de Fe^{3+} dentro de la estructura podría ofrecer fuertes interacciones de superintercambio que mantendrían el orden magnético por encima de la temperatura ambiente, como ocurre por ejemplo en los óxidos $YFeO_3$[13]o $LaCa_2Fe_3O_8$[14]. La combinación de estas propiedades puede dar lugar al multiferroismo, como recientemente se ha sugerido en la perovskita laminar $YCaFe_2O_5F$[8]. Los cálculos de la teoría del funcional de la densidad apoyan la fuerte polarización y el orden magnético por encima de la temperatura en $YCaFe_2O_5F$.

Consideramos, por tanto, que la formación de nuevos óxidos de Fe^{3+} con orden magnético y con un adecuado apilamiento de las capas de poliedros de coordinación en torno a ese átomo en combinación con el orden catiónico laminar en las posiciones *A* de la estructura, es una interesante estrategia en la búsqueda de compuestos con estructuras polares y desarrollar, así, nuevos materiales mutiferroicos.

El estudio de la estructura cristalina de los miembros de la serie homóloga $A_{3m+5n}Fe_{3m+5n}O_{8m+13n}$ (A = TR, Ba y Ca), todos ellos antiferromagnéticos con T_N entre 600-700 K, revela que el grupo espacial de la estructura de los óxidos $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ carece de centro de inversión. En este trabajo nos hemos planteado evaluar el carácter polar/antipolar de estos óxidos y hemos calculado su polarización a partir de los datos obtenidos del refinamiento estructural. Mostramos, así, que los óxidos $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ presentan una estructura polar y representan los primeros ejemplos de una nueva serie de materiales multiferroicos magnetoeléctricos[15].

2. PROPIEDADES POLARES

La polarización eléctrica *P* se puede calcular a partir de las posiciones atómicas deducidas del refinamiento Rietveld usando la siguiente ecuación:

$$P = \frac{C}{\Omega}\sum_i q_i\, r_i$$

donde *C* es la constante de Coulomb, $\boldsymbol{\Omega}$ es el volumen de la celda unidad, q_i es la carga del catión *i* y r_i es el desplazamiento del catión *i* con respecto a la estructura centrosimétrica teórica.

En primer lugar, en los tres pares de compuestos estudiados de la serie $(TR,Ba,Ca)_{3m+5n}Fe_{3m+5n}O_{8m+13n}$ (TR = Gd y Tb), las diferentes capas de cationes A exhiben desplazamientos antipolares respecto a su posición ideal a lo largo del eje *c*. En todos ellos, el desplazamiento de los átomos de Ba es menor que el de Gd y Ca resultando, en principio, en una polarización total, como se muestra en la **Figura 2**. Sin embargo, la simetría del orden laminar de los cationes *A* cancela la polarización (P_t = 0) en todos los compuestos, contrariamente a la situación observada en las superredes $SrFeO_{2.5}/CaFeO_{2.5}$ crecidas epitaxialmente[12].

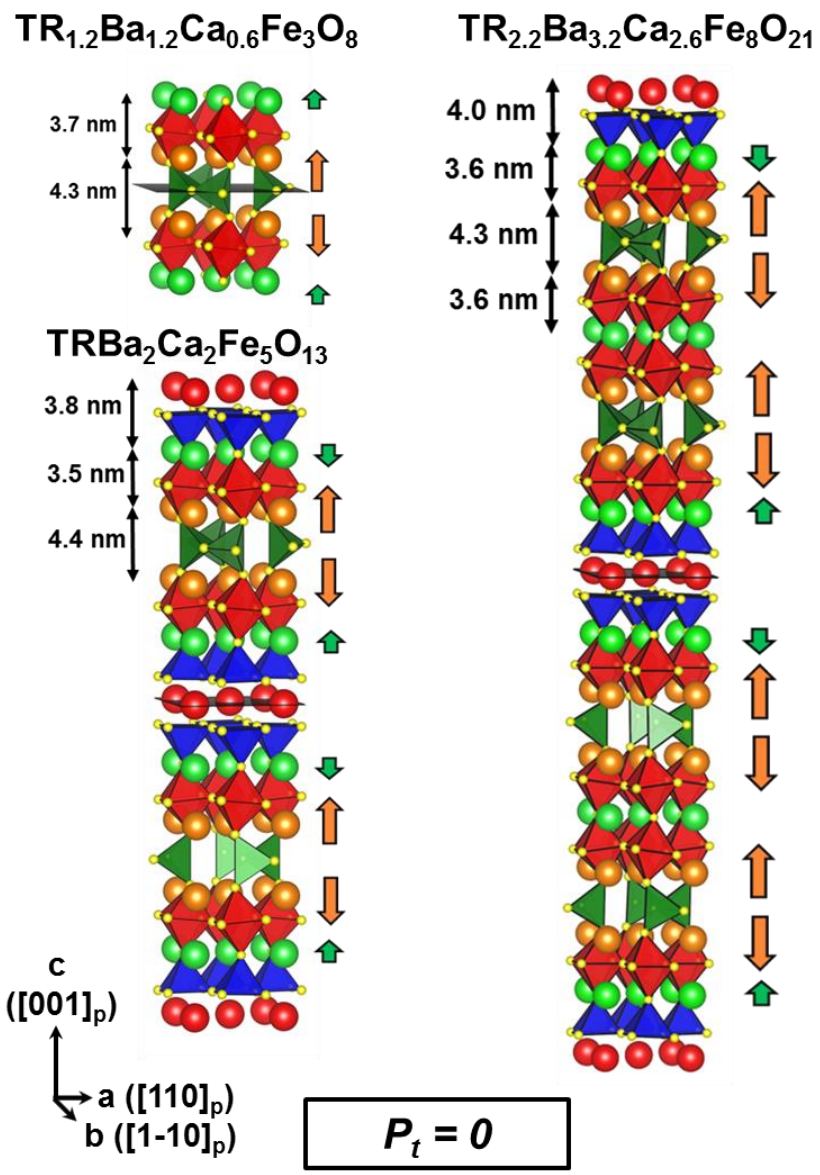

Figura 2. Representación gráfica de la estructura cristalina de los óxidos $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$, $TR_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ y $TRBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$ (TR = Gd y Tb) reflejando los desplazamientos antipolares de los cationes TR^{3+}, Ba^{2+} y Ca^{2+} respecto a su posición ideal a lo largo del eje *c*. Las flechas indican la polarización *P* debida al desplazamiento de los Ba^{2+} (representados en verde) y de los Gd^{3+}/Ca^{2+} (en naranja) a lo largo del eje c. La longitud de las flechas es proporcional a la polarización *P* que origina el desplazamiento. Se representa en gris el plano especular *m*.

Por otro lado, la distribución de los tetraedros alrededor de los átomos de Fe va a jugar un papel fundamental a la hora de crear una polarización total, como se muestra en la **Figura 3**. En el caso de los compuestos $TR_{2.2}Ba_{3.2}Ca_{2.6}Fe_8O_{21}$ y $TRBa_2Ca_2Fe_5O_{13}$, los diagramas SAED (**Figuras 10** y **18** del **Capítulo 5**) indica una rotación alterna, izquierda-derecha-izquierda-derecha (I-D-I-D), de cadenas de tetraedros a lo largo de la dirección a (dirección $[110]_p$), lo

que cancela la polarización a lo largo de b ([1-10]$_p$) (**Figura 3a**). A pesar de que este orden en la rotación de tetraedros no es perfecto (como el hecho de que aparezca difracción difusa en los diagramas SAED lo indica) el grupo espacial es el *Ibmm*, de carácter no polar. No es descartable que la presencia de los planos aislados conteniendo principalmente TR^{3+} esté jugando un papel clave en la disposición de los tetraedros dentro de la estructura.

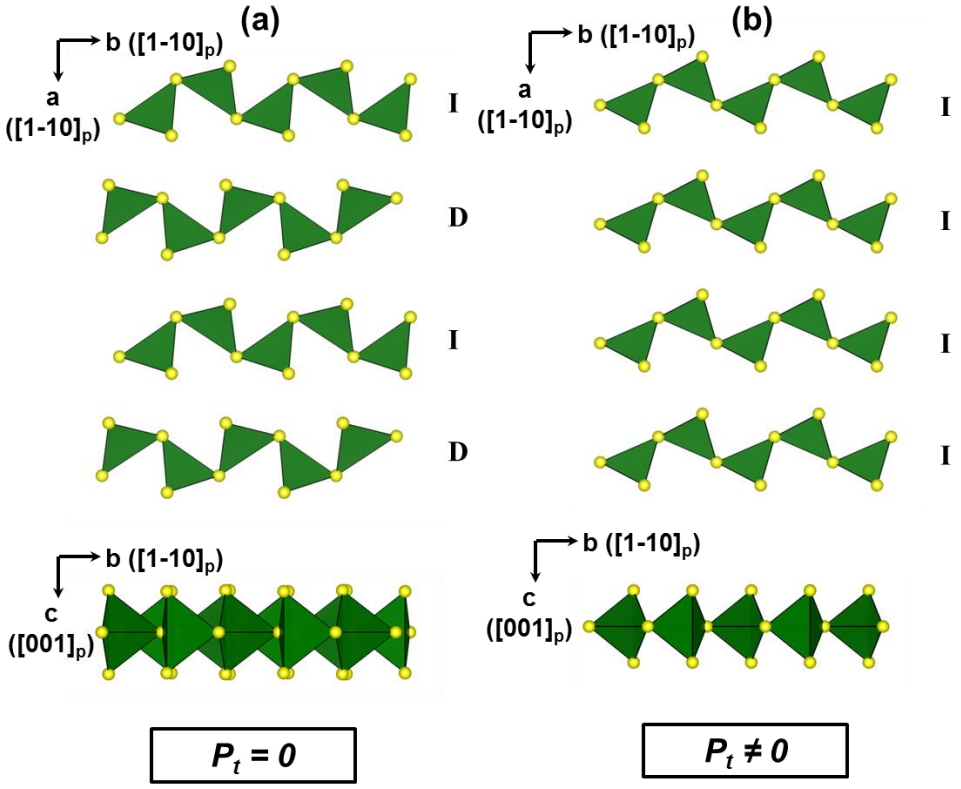

Figura 3. Representación a lo largo de las proyecciones *ab* (parte superior) y *bc* (parte inferior) de la distribución de las cadenas de tetraedros dentro de una misma capa en función de su rotación (ó *corrugación*). (a) Cadenas de tetraedros con las configuraciones de rotación izquierda (I) y derecha (D). Esta disposición supone la cancelación de la polarización a lo largo de b. (b) Cadenas de tetraedros con la misma configuración de rotación izquierda (I). Esta disposición genera una polarización total (P_t) a lo largo de b.

Sin embargo, en los compuestos $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$, sin presencia de planos aislados conteniendo principalmente TR^{3+}, las cadenas de tetraedros de una misma capa rotan en la misma dirección, lo que establece una polarización local en dichas capas a lo largo de b (dirección [1-10]$_p$) (**Figura 3b**).

Para obtener estructuras polares en este caso, es también necesaria una determinada orientación de las capas de tetraedros FeO_4 a lo largo de la orientación 110_p y su disposición a

lo largo del eje de apilamiento (eje *c*). En la **Figura 4** se representan las dos posibilidades. En el primero de los casos (**Figura 4a**), las cadenas de tetraedros invierten su orientación a lo largo del eje de apilamiento cancelando la polarización al existir simetría de inversión. Esta estructura tendría un grupo espacial *Pbcm* y el parámetro de red c se doblaría originando una periodicidad $6a_p$. Los datos de difracción de electrones, de SXRD y NPD de los compuestos $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ no muestran reflexiones (relacionadas con la estructura nuclear) que se puedan asociar con una superestructura $6c_p$ (**Figuras 8** y **9** del **Capítulo 5**). La estructura de estos compuestos presenta el grupo espacial $Pb2_1m$ el cual carece de centro de inversión a lo largo de la dirección *b*. En él, todas las capas de tetraedros dentro de la estructura están formadas por cadenas con la misma configuración de orientación (**Figura 4b**) creando, así, una polarización total debido al desplazamiento de los cationes Fe^{3+} del centro de los tetraedros a lo largo de *b* (dirección $[110]_p$).

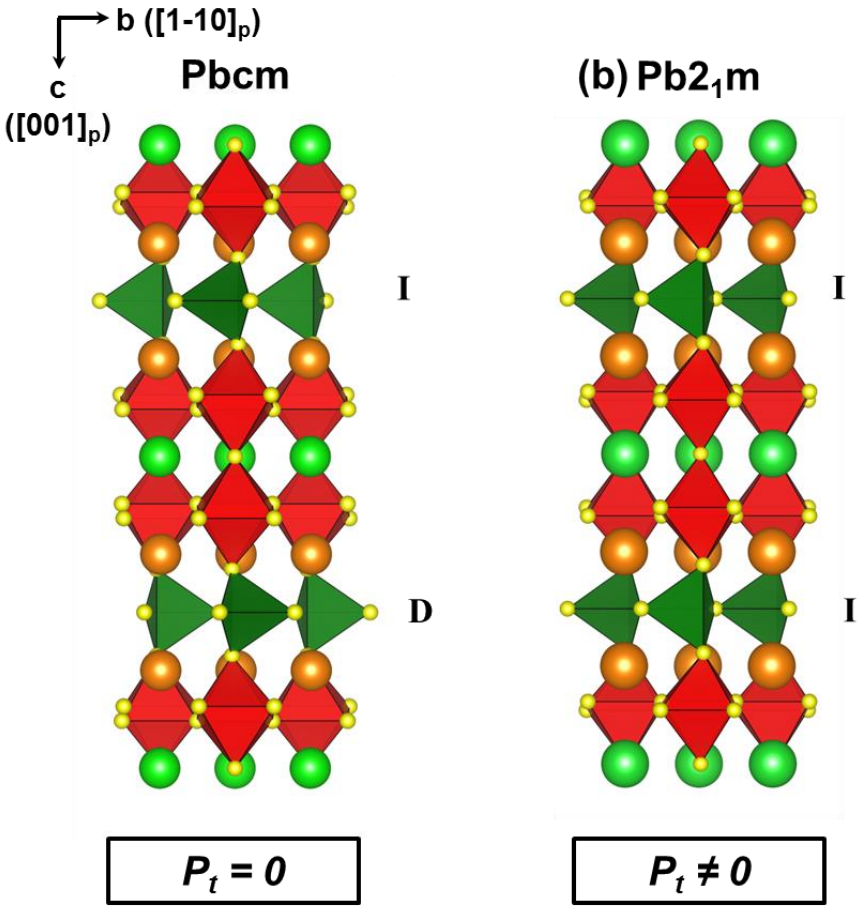

Figura 4. Representación de las estructuras cristalinas con grupos espaciales Pbcm (a) y $Pb2_1m$ en función del apilamiento de las capas de tetraedros a lo largo del eje c.

En la **Figura 5** se recoge la celda unidad polar de los dos óxidos $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$. En esta celda, los Fe^{3+} en geometría tetraédrica se encuentran desplazados de su posición centrosimétrica un valor r_i con respecto a los átomos de Ba como se muestra en la **Figura 5a**. Además de los cationes Fe^{3+} en entorno tetraédrico, todos los átomos dentro de la estructura (incluídos los átomos de oxígeno) están desplazados en la misma dirección de sus posiciones teóricas en una estructura no distorsionada. Por tanto, todos los átomos, aunque principalmente los cationes Fe^{3+} en posiciones tetraédrica contribuyen a la polarización total (**Figura 5b**).

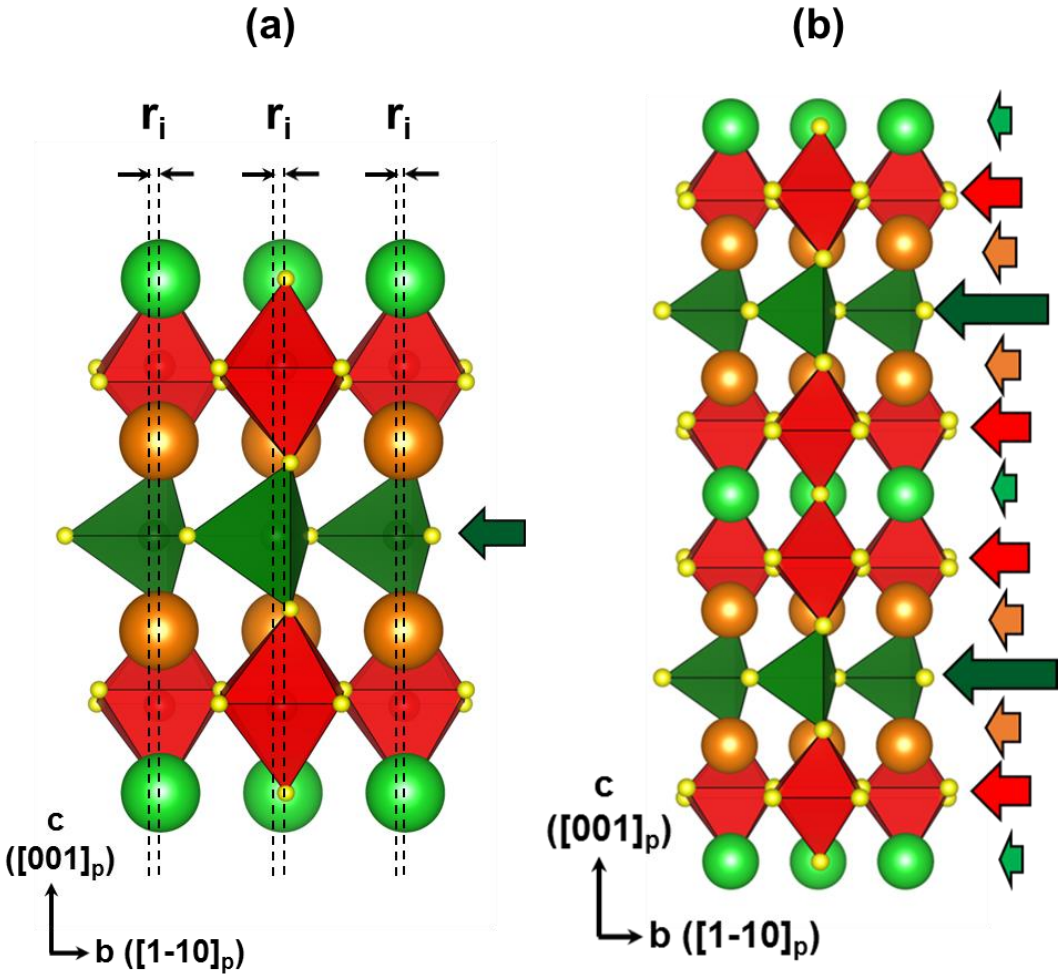

Figura 5. Representación de la celda unidad polar del $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ (TR = Gd^{3+} y Tb^{3+}). (a) Desplazamiento r_i de los cationes Fe^{3+} en coordinación tetraédrica con respecto a los cationes de Ba^{2+} a lo largo del eje b que crea una polarización (flecha en verde) a lo largo de esa dirección. (b) Polarización total asociada al desplazamiento de todos los átomos de la estructura. Las flechas indican la polarización en las diferentes capas (en verde capas Ba^{2+}-O^{2-}, en naranja Gd^{3+}/Ca^{2+}-O^{2-}, en rojo las capas octaédricas Fe^{3+}-O^{2-} y en verde las capas tetraédricas Fe^{3+}-O^{2-}). El tamaño de las flechas está relacionado con el valor del momento dipolar generado por cada uno de los desplazamientos.

Debido a que todos los átomos en la estructura contribuyen a la polarización, la polarización total se ha calculado a partir de los desplazamientos de los cationes y de los aniones dentro de la estructura asumiendo el punto medio de la distancia entre cationes consecutivos de Ba en una misma lámina como el punto de referencia (**Tabla 1**). La polarización resultante es de 33.0 μC/cm^2 y 23.2 μC/cm^2 a lo largo del eje *b* para los compuestos $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ conteniendo Gd^{3+} y Tb^{3+}, respectivamente. Merece la pena apuntar que los valores de polarización calculados de los óxidos de Gd^{3+} y Tb^{3+} difieren, presumiblemente, debido a que los valores obtenidos en el óxido de Gd^{3+} han sido calculados de los resultados de SXRD, los cuales no dan valores precisos de las coordenadas de oxígeno.

Tabla 1. Parámetros (carga, multiplicidad y desplazamiento r_i) utilizados para calcular la polarización en los óxidos $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ (TR =Tb y Gd).

Átomo	Carga (q)	Multiplicidad	r_{i_Gd} (Å)	r_{i_Tb} (Å)
Ba	+2	1	-	-
Gd/Ca/Ba	+2.6	2	-0.006	-0.014
Fe (Oh)	+3	2	-0.012	-0.008
Fe (Td)	+3	1	-0.055	-0.052
O1	-2	4	0.001	-0.003
O2	-2	4	0.003	-0.011
O3	-2	1	0.274	0.214
O4	-2	1	0.056	0.024
O5	-2	2	0.060	0.060

Estos óxidos presentan una estructura antiferromagnética tipo G por encima de la temperatura ambiente. Su carácter antiferromagnético junto con la polarización eléctrica (**Figura 6**) convierten a los compuestos $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ (TR =Tb y Gd) en los primeros materiales reportados dentro de una nueva clase de materiales óxidos tipo perovskita: antiferromagnéticos y ferroeléctricos. Mientras que en estos óxidos se determina una transición magnética ancha comprendida entre ~ 700 K y ~ 850 K, la celda unidad polar parece mantenerse hasta mayor temperatura ya que no se observa ninguna discontinuidad en la expansión de los parámetros de red que pudiese asociarse con una transición estructural de

acuerdo con el ajuste Le-Bail de los datos de SXRD adquiridos entre 300 y 1000 K (**Figura 7**).

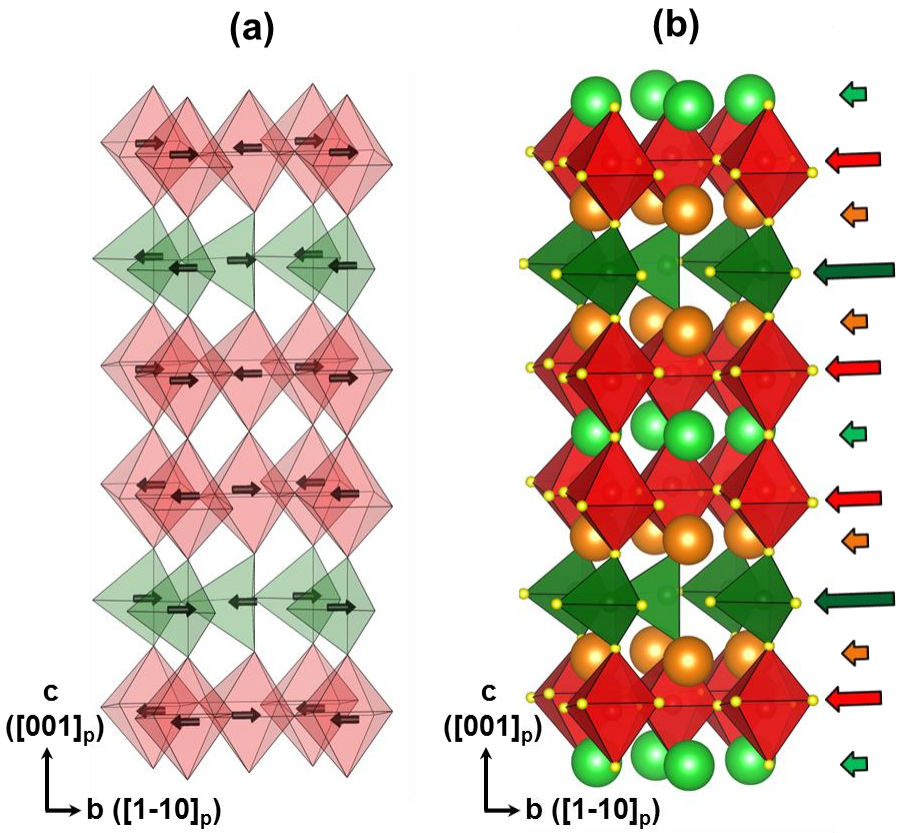

Figura 6. Representación de la celda unidad multiferroica de los óxidos $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ (TR =Tb y Gd): (a) antiferromagnética y (b) ferroeléctrica.

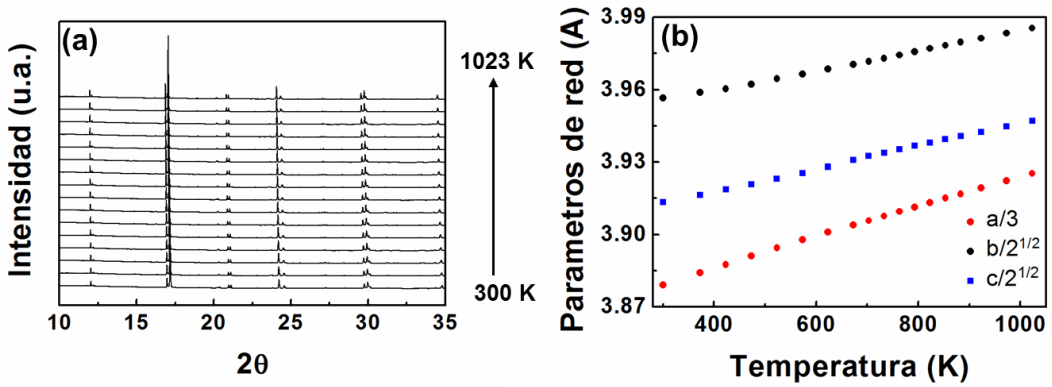

Figura 7. (a) Diagramas de SXRD a diferentes temperaturas del óxido $Gd_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$. (b) Variación de los parámetros de red del $Gd_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ en el intervalo de temperaturas entre 300 y 1050 K.

Se concluye así que, a través de una adecuada selección de los cationes en las posiciones *A* de la estructura, se pueden establecer determinadas secuencias de apilamiento de los poliedros de coordinación del Fe^{3+} que generen estructuras polares. La presencia de planos aislados conteniendo cationes TR^{3+} es coincidente con la cancelación de la polarización. Por el contrario, un mayor número de capas de tetraedros por celda unidad contribuye a obtener polarizaciones totales más elevadas, siempre y cuando, su orientación espacial sea adecuada. Por todo ello, consideramos que los óxidos de Fe^{3+} con estructura *brownmillerita* son candidatos adecuados en la búsqueda de este tipo de materiales. No obstante, los óxidos de Fe más conocidos con este tipo de estructura, $Ca_2Fe_2O_5$[16] y $Sr_2Fe_2O_5$[17], no cristalizan en estructuras polares. Hasta el momento, únicamente el compuesto $CaSrFe_2O_5$ cristaliza en una estructura polar Ima2 de acuerdo a los datos de difracción de neutrones, aunque su polarización eléctrica no ha sido calculada[18]. Por ello, una búsqueda más detallada dentro de los óxidos de Fe^{3+} con estructura *brownmillerita* ajustando la composición en las posiciones A y teniendo en cuenta la propiedad multiferroica, sugiere un interesante campo a explorar.

3. CONCLUSIONES

En este capítulo se ha puesto de manifiesto los efectos de orden estructural en el comportamiento multiferroico de óxidos de Fe^{3+} tipo perovskita. Hemos evaluado el carácter polar de los óxidos de la serie homóloga $A_{3m+5n}Fe_{3m+5n}O_{8m+13n}$ (A = TR, Ba y Ca).

Entre los diferentes compuestos preparados, la combinación entre el orden laminar de los cationes TR^{3+}, Ba^{2+} y Ca^{2+} con el de los tetraedros FeO_4 y octaedros FeO_6 en el óxido $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$, resulta en una estructura cristalina polar de simetría ortorrómbica y de grupo espacial $Pb2_1m$. La polarización resultante de 33.0 $\mu C/cm^2$ para el compuesto conteniendo Gd (23.2 $\mu C/cm^2$ para el de Tb) se ha determinado a partir de los desplazamientos de todos los átomos a lo largo del eje *b* ([1-10_p]), aunque principalmente los desplazamientos de los cationes Fe^{3+} en las posiciones tetraédricas son los que inducen polarización relativamente elevada. Dichas características convierten a este compuesto en el primer ejemplo reportado, hasta la fecha, de óxido tipo perovskita multiferroico (ferroeléctrico y antiferromagnético) por encima de la temperatura ambiente. Además, las diferentes secuencias de apilamiento estudiadas en esta nueva serie homóloga establecen las bases para construir nuevas estructuras polares y preparar nuevos óxidos multiferroicos pertenecientes a esta clase.

4. CONCLUSIONS

This Chapter aims the effect of the structural ordering over the multiferroic behavior in oxides with perovskite-type related structure (See Appendix). In this sense, we have evaluated the polar character of the three previously studied members (**Chapter 6**) of the new homologous series $A_{3m+5n}Fe_{3m+5n}O_{8m+13n}$ (A = TR, Ba and Ca).

Among the different compounds of this system, the interplay between the layered ordering of TR^{3+}, Ba^{2+} y Ca^{2+} cations with the stacking of FeO_4 tetrahedra and FeO_6 octahedra in the oxide with formula $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$, results in a polar crystal structure with orthorhombic symmetry and space group *Pb2₁m*. The polar moment of 33.0 μC/cm^2 of the oxide of Gd (23.2 μC/cm^2 for the one containing Tb) has been determined through the displacements of all the atoms in the structure along the *b* axis ([1-10$_p$]). However, the main contribution to the total polarization is associated to the displacement of the Fe^{3+} cations in tetrahedral positions. Such features make this oxide the first reported example, so far, of multiferroic Fe^{3+} perovskite (ferroelectric and antiferromagnetic) material above the room temperature. Moreover, the different stacking sequences studied in this new homologous series establishes the basis for building new polar structures and for preparing other oxides belonging to this new class of multiferroics.

5. REFERENCIAS

1. Wang, J. *et al.* Epitaxial $BiFeO_3$ multiferroic thin film heterostructures. *Science* **299,** 1719-1722 (2003).

2. Khomskii, D. I. Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity. *J. Magn. Magn. Mater.* **306**, 1–8 (2006).

3. Chu, Y. H. *et al.* Electric-field control of local ferromagnetism using a magnetoelectric multiferroic. *Nat. Mater.* **7,** 478-482 (2008).

4. Rovillain, P. *et al.* Electric-field control of spin waves at room temperature in multiferroic $BiFeO_3$. *Nat. Mater.***9,** 975-979 (2010).

5. Heron, J. T. *et al.* Deterministic switching of ferromagnetism at room temperature using an electric field. *Nature* **516,** 370-373 (2014).

6. Spaldin, N. A. & Ramesh, R. Advances in magnetoelectric multiferroics. *Nat. Mater.* **18**, 203–

212 (2019).

7. Rondinelli, J. M., Eidelson, A. S. & Spaldin, N. A. Non-d^0 Mn-driven ferroelectricity in antiferromagnetic $BaMnO_3$. *Phys. Rev. B* **79**, 205119 (2009).

8. Hartman, S. T., Cho, S. B. & Mishra, R. Multiferroism in Iron-Based Oxyfluoride Perovskites. *Inorg. Chem.* **57**, 10616–10624 (2018).

9. Young, J., Lalkiya, P. & Rondinelli, J. M. Design of noncentrosymmetric perovskites from centric and acentric basic building units. *J. Mater. Chem. C* **4**, 4016–4027 (2016).

10. Alaria, J. *et al.* Engineered spatial inversion symmetry breaking in an oxide heterostructure built from isosymmetric room-temperature magnetically ordered components. *Chem. Sci.***5,** 1599-1610 (2014).

11. Mishra, R. *et al.* Oxygen-vacancy-induced polar behavior in $(LaFeO_3)_2/(SrFeO_3)$ superlattices. *Nano Lett.***14,** 2694-2701 (2014).

12. Young, J. *et al.* Polar Oxides without Inversion Symmetry through Vacancy and Chemical Order. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 2833–2841 (2017).

13. Shang, M. *et al.* The multiferroic perovskite $YFeO_3$. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 062903 (2013).

14. Hudspeth, J. M., Goossens, D. J., Studer, A. J., Withers, R. L. & Norén, L. The crystal and magnetic structures of $LaCa_2Fe_3O_8$ and $NdCa_2Fe_3O_8$. *J. Phys. Condens. Matter* **21**, (2009).

15. Martínez de Irujo-Labalde, X. *et al.* Multiferroism Induced by Spontaneous Structural Ordering in Antiferromagnetic Iron Perovskites. *Chem. Mater.* **31,** 5993-6000 (2019).

16. Berggren, J. *et al.* Refinement of the Crystal Structure of Dicalcium Ferrite, $Ca_2Fe_2O_5$. *Acta Chem. Scand.* **25**, 3616–3624 (1971).

17. D'Hondt, H. *et al.* Tetrahedral chain order in the $Sr_2Fe_2O_5$ brownmillerite. *Chem. Mater.* **20,** 7188-7194 (2008).

18. Hona, R. K., Huq, A., Mulmi, S. & Ramezanipour, F. Transformation of Structure, Electrical Conductivity, and Magnetism in $AA'Fe_2O_{6-\delta}$, A = Sr, Ca and A′ = Sr. *Inorg. Chem.* **56,** 9716-9724(2017).

Conclusiones / Conclusions

CONCLUSIONES

En esta Tesis Doctoral hemos estudiado el efecto del orden estructural en las propiedades de diferentes óxidos con estructura derivada del tipo estructural perovskita. La selección de diferentes cationes en las posiciones *A* y *B* de la estructura ha permitido establecer nuevos, y más complejos, modelos de orden como resultado de la combinación entre el orden laminar de los cationes en *A* y de los diferentes poliedros de coordinación en torno a los metales de transición en *B*. Además, hemos demostrado que el orden estructural tiene una marcada influencia sobre las propiedades de estos nuevos óxidos, en particular, sobre sus propiedades superconductoras, eléctricas, electroquímicas y magnéticas. Por todo ello, las principales conclusiones derivadas de este trabajo son:

- La co-existencia de cobre y molibdeno en los bloques reserva de carga de los óxidos del sistema $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2TRCu_2O_{7+\delta}$ (TR = Pr, Nd, Gd, Tm e Yb) ha permitido acceder a niveles de dopado muy elevados y poco investigados hasta la fecha. A través de la modificación en el grado de oxidación de estos óxidos mediante diferentes técnicas, hemos observado un desplazamiento de la región superconductora hacia niveles de dopado mayores en el diagrama de fases convencionalmente aceptado en los cupratos superconductores, a la vez que se establece una nueva correspondencia entre los estados superconductor y normal. Por otro lado, a través de la modificación en la composición catiónica conseguida seleccionando diferentes tierras raras, hemos acreditado el papel crucial del desorden estructural sobre las propiedades superconductoras de este sistema que presenta orden laminar entre los átomos de TR y Sr. La introducción de TR con tamaño comparable al del Sr favorece el desorden de anti-sitio en las posiciones *A* junto con un mayor grado de desorden de la subred aniónica en los bloques de reserva de carga, lo que reduce la concentración de huecos en los planos superconductores impidiendo, así, la aparición de superconductividad.

- La introducción de Ca en las posiciones A en perovskitas de fórmula general $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$, nos ha permitido ampliar el intervalo de sustitución de Co por Fe en comparación con el sistema $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$, al mismo tiempo que aumenta la concentración de vacantes aniónicas y varia su distribución como consecuencia de la modificación de su estructura cristalina. El orden laminar de los

cationes *A* induce una localización de las vacantes aniónicas y de los poliedros de coordinación de los átomos de Co y Fe, lo que implica importantes cualidades desde los puntos de vista eléctrico y electroquímico de estos óxidos. El óxido $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{0.6}Fe_{1.4}O_{5.41}$ presenta una superestructura de orden 10 del tipo perovskita derivada del orden catiónico tipo laminar en las posiciones *A* y del apilamiento de diferentes poliedros de coordinación en torno a Fe y Co de las posiciones *B*. En este óxido, la localización preferencial de las vacantes aniónicas en planos particulares de la estructura (aquellos en los que se sitúan cationes Gd^{3+}) inducida por el orden laminar de los cationes *A*, confiere, probablemente, una elevada difusión de aniones óxido en dichos planos. Además, la introducción de Ca, junto con la reducción en el contenido de Co, aumentan la estabilidad química y térmica del óxido, lo que sitúa a este material como un candidato idóneo para su utilización en cátodos de pilas de combustible de óxido sólido de temperaturas intermedias.

- La sustitución de TR por Ca en los óxidos de Fe^{3+} de los sistemas $TR_{0.8-x}Ba_{0.8}Ca_{0.4+x}Fe_2O_{6-\delta}$ (TR = Gd y Tb) ha revelado la formación de diferentes superestructuras asociadas a la combinación entre el orden laminar de los cationes *A* (TR, Ba y Ca) y de los poliedros de coordinación del Fe^{3+}. De esta manera, se ha establecido una nueva serie homóloga de fórmula general $A_{3m+5n}Fe_{3m+5n}O_{8m+13n}$ (A = TR, Ba y Ca; m = 0 y 1, n = 0 y 1) con importantes variaciones en su estructura cristalina y sus propiedades magnéticas y eléctricas asociadas a los valores de m y n. El marcado carácter bidimensional de este tipo de estructuras está acompañado por transiciones magnéticas y eléctricas que se extienden en un amplio margen de temperatura, distinguiéndose regiones de orden magnético bidimensional (orden a corto alcance) y tridimensional (orden a largo alcance). Además, se ha puesto de manifiesto que la modificación de los entornos de coordinación de los cationes Fe^{3+} y su diferente apilamiento en las diferentes superestructuras, condicionan la fortaleza de las interacciones de superintercambio Fe^{3+}-O^{2-}- Fe^{3+} modificando la temperatura de Néel.

- Los miembros de la serie homóloga correspondientes a los valores m = 1 y n = 0, con fórmula general $TR_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ (TR= Gd, Tb), presentan una estructura

cristalina polar inducida por la combinación entre el orden laminar de los cationes en las posiciones *A* y los poliedros de coordinación del Fe^{3+}. Su carácter ferroeléctrico, junto con su naturaleza antiferromagnética, convierten a estos óxidos en el primer ejemplo reportado de una nueva clase de perovskitas de Fe^{3+} multiferroicas a temperaturas muy por encima de la ambiente. Estos resultados pueden constituir las bases para el descubrimiento de novedosas estructuras polares en la búqueda de nuevas clases de materiales multiferroicos.

CONCLUSIONS

In this PhD project, we have studied the effects of structural ordering on the properties of different oxides with perovskite-type related structures. The appropriate selection of cations to be located in the *A* and *B* sites of the perovskite structure has originated new and, more complex, ordering patterns as a result of the interplay between the layered-type ordering of the *A* cations and the different coordination polyhedra of the transition metals within the *B* positions. Moreover, we have revealed the astonishing influence of the structural ordering in the properties of these new oxides, in particular, the superconducting, electric, electrochemical and magnetic properties. Thus, the main conclusions derived from this work are the following:

- The co-existence of copper and molybdenum in the charge reservoir block of the structure of the oxides of the $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2RECu_2O_{7+\delta}$ (RE = Pr, Nd, Gd, Tm e Yb) system has allowed very high doping levels to be achieved. This aspect has been seldom studied in the field. Modification of the oxidation degree of these oxides by different oxidizing techniques produces a shifting of the superconducting region in the commonly accepted phase diagram of superconducting cuprates and along with a new interplay between the superconducting and normal states. On the other hand, the modification of the cationic composition by choosing different RE atoms has demonstrated the crucial role of the structural disorder on the superconducting properties of this system. RE atoms with size comparable to Sr, favour anti-site disorder in the *A* sites and produce higher degree of disorder in the anionic sublattice within the charge reservoir block, which decreases the hole doping content in the superconducting planes avoiding superconductivity.

- The inclusion of Ca within the *A* sites of perovskites with general formula $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ has allowed to extend the substitution range of Co by Fe with respect to $GdBaCo_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$, by the hand with an increase the anion-vacancy concentration. The distribution of such anionic vacancies is a consequence of the crystal structure modification which significantly impacts the electric and electrochemical properties of the material. The layered-type ordering of the *A* cations induces a particular location of the anion vacancies and an ordering of the

coordination polyhedra around the Co and Fe atoms, which has significant impact on the electrical and electrochemical properties of these oxides. In its hand, $Gd_{0.8}Ba_{0.8}Ca_{0.4}Co_{0.6}Fe_{1.4}O_{5.41}$ exhibits a complex 10-fold superstructure of the cubic perovskite due to a layered-type ordering of the A-cations and the coordination polyhedra of the Fe and Co atoms in the B sites. In this oxide, the specific localization of the anion vacancies within particular planes (Gd^{3+}-O planes), induced by the layered ordering, probably leads to high oxygen diffusion within those planes, which favors the electrochemical behavior of this oxide. Moreover, Ca inclusion, in addition to the Co content decreasing, improves the chemical and thermal stability of this oxide. This places this material as a promising in a leading position as a promising candidate to be used as cathode in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells.

- Substitution of RE by Ca in the oxides of the system $RE_{0.8-x}Ba_{0.8}Ca_{0.4+x}Fe_2O_{6-\delta}$ (RE = Gd y Tb) has revealed the formation of different superstructures associated to the interplay between the A-cation layered-type ordering and the ordering of the coordination polyhedra of the Fe^{3+} cations. A new homologous series with general formula $A_{3m+5n}Fe_{3m+5n}O_{8m+13n}$ (A = RE, Ba and Ca; m = 0,1;n = m = 0 1) has been established. It does show variations of the crystal structure associated to the m and n values with an important influence in the magnetic and electrical properties of these compounds. The highly marked bidimensional character of these structures is complemented by electrical and magnetic transitions extended over a wide temperature range, distinguishing short-range bidimensional and long-range tridimensional regions. Moreover, the geometries of the coordination polyhedra of the Fe^{3+} cations and their different stacking sequences, leading to different superstructures, control the strength of the Fe^{3+}-O^{2-}- Fe^{3+} superexchange interactions, modifying the Néel temperature.

- The members of the new homologous series with values m = 1 and n = 0 and general formula $RE_{1.2}Ba_{1.2}Ca_{0.6}Fe_3O_8$ (RE = Gd and Tb) exhibit a polar crystal structure induced by the interplay between the layered ordering of the cations in the A sites and the ordering of the coordination polyhedra of the Fe^{3+} cations. The ferroelectric character of these compounds, in addition to its antiferromagnetic behavior, places these oxides as the first reported examples of a new class of Fe^{3+}-perovskites

multiferroics at temperatures well above room temperature. These findings might constitute the basis for building novel polar structures in the search of a new class of multiferroic materials.

Apéndice

Publicaciones derivadas de esta tesis y colaboraciones

Lista de publicaciones

1. Martínez de Irujo-Labalde, X., Muñoz-Gil, D., Urones-Garrote, E., Ávila-Brande, D. & García-Martín, S. Complex modulation of the crystal structure of a layered perovskite. A promising solid-oxide-fuel-cell cathode. *J. Mater. Chem. A* **4,** 10241–10247 (2016).

2. Herrero-Ansorregui, I. López-Paz, S., Martínez de Irujo-Labalde, X., Morán, E., Sánchez-Marcos, J., Menéndez, N. & Alario-Franco, M. Á. Superconductivity in $M_xCu_{1-x}Sr_2RECu_2O_{7+\delta}$ (M = Mo and Fe) cuprates: structure-properties relations in the road to higher T_C. *Quantum Studies: Mathematics and Foundations.* **5,** 65-74 (2017).

3. Martínez de Irujo-Labalde, X., Urones-Garrote, E., García-Martín, S. & Alario-Franco, M. Á. Influence of Structural (Cation and Anion) Order in the Superconducting Properties of Ozone-Oxidized $Mo_{0.3}Cu_{0.7}Sr_2RECu_2O_y$ (RE = Yb, Tm, Gd, Nd, and Pr). *Inorg. Chem.* **57**, 12038–12049 (2018).

4. Martínez de Irujo-Labalde, X. *et al.* Multiferroism Induced by Spontaneous Structural Ordering in Antiferromagnetic Iron Perovskites. *Chem. Mater.* **31,** 5993-6000 (2019).

5. López-Paz, S.A., Martínez de Irujo-Labalde, X., Sánchez-Marcos, J., Ritter, C., Morán, E., Menéndez, N. & Alario-Franco, M. Á. Soft Magnetic Swithching in $FeSr_2YCu_2O_{7.85}$ Superconductor with Unusually High Iron Valence. *Inorg. Chem.* (2019). DOI: acs.inorgchem.9b01770.

6. Goto, M., Martínez de Irujo-Labalde, X., Saito, T., García-Martín, S., Shimakawa, Y., Successive and Selective Oxygen Release in *B*-Site-Layer-Ordered Double Perovskite Ca_2FeMnO_6 with Unusually High Valence Fe^{4+}. *Inorg. Chem.* (under revision).